SAMMLUNG VIEWEG
TAGESFRAGEN AUS DEN GEBIETEN DER NATURWISSENSCHAFTEN UND DER TECHNIK

Heft 77

Wolfram

Fortschritte in der Herstellung und Anwendung in den letzten Jahren

von

Hans Alterthum



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH



Fortsetzung siehe 3. und 4. Umschlagseite

WOLFRAM

Fortschritte in der Herstellung und Anwendung in den letzten Jahren

Von

Dr. Hans Alterthum
Berlin-Halensee



1925
Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Herausgeber dieses Heftes:
Prof. Dr. B. Neumann, Breslau

ISBN 978-3-663-03995-2 ISBN 978-3-663-05441-2 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-05441-2

Vorwort.

Die vorliegende Abhandlung ist im wesentlichen eine Zusammenstellung der neueren Forschungen auf dem Gebiete des Wolframs seit 1910 und keine vollständige Monographie des Wolframs; solche sind ja auch bis zu dem genannten Datum in großer Anzahl erschienen, während eine ausführlichere Darstellung vom technologischen Standpunkte der Jetztzeit aus meines Wissens nicht vorhanden ist. Wenn außer den Gebieten der Lagerstätten, Darstellung, der physikalischen Eigenschaften und technischen Anwendungen die aus anderen Darstellungen ja hinlänglich bekannte Chemie des Wolframs, und zwar besonders in analytischer Hinsicht und im Hinblick auf die Verbindungen der niederwertigen Stufen, eingehend berücksichtigt worden ist, so ist dies außer aus Gründen der Abrundung auch deswegen geschehen, um dem mehr rein chemisch eingestellten Fachmann Einblick in die Zusammenhänge mit verwandten Elementen zu ermöglichen, ganz im Sinne der Bücher dieser Sammlung, die ja einem möglichst großen Kreis von Fachleuten, und zwar besonders auch fernerstehenden, etwas bieten sollen.

Berlin, im Dezember 1924.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

I. Allgemeines.

Die Bedeutung des Wolframs für die Technik und Wissenschaft innerhalb der letzten Jahre ist fast ausschließlich durch zwei seiner Anwendungsgebiete bestimmt worden, nämlich für die Metallfadenglühlampen und die Entladungsröhren seiner Beständigkeit bei hohen Temperaturen wegen einerseits und den Wolframstahl und andere Legierungen wegen seiner härtenden Eigenschaften andererseits. Im Kriege war das Wolfram wegen seiner Wichtigkeit als Kriegsmaterial in Deutschland beschlagnahmt gewesen. Aus dem gleichen Grunde steht wohl die Anzahl der Veröffentlichungen in einem umgekehrten Verhältnis zu den gewonnenen Einblicken, und erst die Nachkriegszeit hat hierin eine Besserung gebracht. Für die Wissenschaft hat es in Verbindung mit der ersteren Verwendungsart reiche Früchte auf dem Gebiet der Optik hoher Temperaturen und der Metallkunde getragen, zwei Wissenszweige, in denen es in jeder Beziehung eine Sonderstellung einnimmt.

II. Vorkommen.

Neuere Vorkommen von Wolframerzen sind in Japan entsprechend der durch den Krieg entwickelten Stahlindustrie dieses Landes bekannt geworden. Nach Paul (1) werden dort Wolframit und Scheelit seit 1910 abgebaut, von denen sich der letztere namentlich im Yamaguchibezirk findet; für den Wolframit ist die ergiebigste Förderstelle die Takatorigrube, doch sind alle zutage kommenden Erze sehr komplexer Natur; bei einem durchschnittlichen Gehalt von 3 bis 5 Proz. Scheelit treten kleine Mengen Eisen- und Kupferpyrit, Arsenopyrit, Zinnkies, Magnetit, Bleiglanz, Calcit,

Fluorit und Zinkblende sowie Pyrotit als Beimengungen auf. Eine andere Fundstätte Asiens liegt in Korea, wo schwarzdunkler Wolframit von der Härte 5 bis 5,5, der Dichte 7,1 bis 7,55 und der Bruttozusammensetzung 73 Proz. WO_3, 1 Proz. Sn, 0,05 Proz. Cu und zusammen 25,95 Proz. Oxyde von Mangan, Eisen und Silicium nach Jones (2) aufbereitet wird. Auch in Burma sind neue Lagerstätten nach Brown (3) bei Tavoy entdeckt worden, wo der Wolframit wie üblich mit Zinnstein und anderen Mineralien vergesellschaftet vorkommt.

Von den Vorkommen in Südamerika ist das beim Berge Kami in der östlichen Randkordillere Boliviens von Brehm (4) auf sein geologisches Gepräge näher untersucht worden. Dort treten Wolframit und Zinnerz in drei Ganggruppen auf, deren Gänge aber mit zunehmender Tiefe an Mächtigkeit rasch verarmen. Als Begleiter sind dort Brauneisen, Skordit, Quarz, Malachit und Lasurit, gediegener Schwefel, Wismutglanz, gediegenes Wismut und Arsenkies vorhanden.

In Nordamerika ist man angesichts des stark gestiegenen Bedarfs und damit der Preise zu Versuchen übergegangen, auch Fundstätten mit weniger als 1 Proz. Wolframvorkommen mittels der modernen Methoden der Erzaufbereitung abbauwürdig zu gestalten. Doch konnten z. B. Manganmineralien aus Mina in Nevada nicht angereichert werden, obwohl dort Wolfram qualitativ nachweisbar war, ebensowenig in Sodaville gefundene große Calcitkristalle mit 2,4 Proz. WO_3 neben 28 Proz. Mangan, 3,25 Proz. Eisen und 4,4 Proz. Unlöslichem. In die Form des Wolframs in den genannten, von Palmer (5) beschriebenen Lagerstätten, zu denen auch noch eine bei Tonopah gehört, konnte auch mikroskopisch kein Einblick gewonnen werden. Dasselbe war in der Homestakegrube im Staate South Dakota der Fall, wo Sharwood (6) im Psilomelan neben größeren Mengen Bariums und Eisens 1 Proz. WO_3 entdeckte. In den neu erforschten Lagern von New Brunswick finden sich in Quarzadern zerstreut große Wolframitkristalle, die nach Walker (7) annähernd die stöchiometrische Zusammensetzung $2\,FeWO_4 . MnWO_4$ besitzen.

Daß solche neuen Lagerstätten trotz der großen Anzahl schon bekannter gesucht werden, hat aber auch den Grund, daß häufig ergiebige Wolframitvorkommen versiegen, sobald man zu größerer Tiefe abgebaut hat. Man stößt dann meist auf Kupferkies, was z. B. zum Stillegen der großen Gruben im Staate Rio Grande do Sul in Brasilien geführt hat. Auch die meisten zinnhaltigen europäischen

Lagerstätten machen nach Mennicke (8) häufig den Wechsel Zinn—Wolfram—Kupfer durch, der allerdings auch ebenso häufig umgekehrt verläuft und zu Wolframfunden in Zinn- oder Kupferlagerstätten führt. Fundstätten in Argentinien beschreibt Beder (8a), solche von Hübnerit in Peru in der Provinz Santiago de Chuco Tronquoy (8b).

Für Europa von großer Bedeutung sind die portugiesischen Lagerstätten geworden, die über das ganze Land verteilt liegen. Nach Gagel (9) findet man in Südportugal westlich und südöstlich von Fundão in der Provinz Beixa Wolframit in Quarzgängen in sehr stark gestörten angeblich cambrischen Schiefern, an der Ribeira de Bodilbão regellos verteilt in allen möglichen Formen von faustgroßen Stücken bis zu feinen Blättchen und Anflügen und zu Penasquera bei Cebola neben viel Pyrit, etwas Kupferkies, Arsenkies und Zinnstein. Auffallend ist bei allen diesen Mineralien das Nichtvorhandensein der bor- oder fluoridhaltigen Begleiter und des Lithionglimmers. Zum Teil liegt das Erz in Portugal frei zutage und wird von der Bevölkerung durch Sammeln bei der Landbebauung gefördert.

In Mitteleuropa war man außer auf Schürfen nach neuen oder stillgelegten Funden auf intensivste Steigerung der vorhandenen angewiesen. So betrug die Förderung der gesamten österreichischen Gruben des Böhmerwaldes in den Kriegsjahren ein Vielfaches der 56 Tonnen geförderten Wolframits des Jahres 1914.

Durch die größere hierbei erreichte Tiefe ist man auch weiter in die geologischen Zusammenhänge eingedrungen; so konnte Kudielka (10) von den Zinn- und Wolframvorkommen bei Schönefeld und Schlaggenwald in Böhmen feststellen, daß sie der Urgneis- und Urtonschieferformation des Kaiserwaldgebirges angehören, das im Archaikum noch das Erzgebirge mit dem Böhmerwald verbunden hat und erst in der Tertiärzeit aus seinem natürlichen Zusammenhang heraus isoliert worden ist.

Eine der alten, durch Raubbau nicht mehr lohnend gewordenen Wolframgruben bei Neudorf im anhaltischen Teil des Harzes wieder auszubeuten, hat Wedekind (11) während des Krieges vorgeschlagen. Dort finden sich sedimentäre Ablagerungen aus dünner Grauwacke und Wieder Schiefer mit Einlagerungen von Kalkstein und Kieselschiefer. Bei der Bergbildung haben sich dort kleine Spalten gebildet, die sich mit Erzmasse füllten. Es finden sich sechs Gangzüge vor, von denen der mächtigste, der Dillenburger, sich über 8 km weit erstreckt und viele alte Schächte aufweist. Der Wolframit

Tabelle I. Wolframerzanalysen.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Bestandteile	Wolframit Cornwallis	Wolframit Limousin	Wolframit Estramadura	Wolframerz mit Wolframit, Sächs. Erzgebirge (Schmiedeberg)		Wolframit	Wolframit, Kupfergrube Sadisdorf bei Schmiedeberg	Im Mittel von 2 Analysen Wolframit Zinnwald	Scheelit	Scheelit Kanada	Wolframit bzw. Hübnerit		Stolzit
				Stückerz	Schlicherz						Zinnwald	Dragoon Mountains	
WO_3 . . Proz.	50,10	75,83	72,93	69,53	68,52	65,16	73,47	75,41	70,97	69,50	75,90	70,22	51,73
FeO . . . . „	24,60	19,32	22,70	14,33	14,64	15,22	15,13	9,35	1,02	0,54	9,62	2,44	0,47
MnO . . . „	5,40	4,84	4,10	9,26	9,92	4,89	9,81	14,08	—	0,18	13,96	19,82	—
CaO . . . . „	2,70	—	—	0,61	0,67	0,08	0,54	0,63	17,86	16,04	0,48	4,87	1,39
PbO . . . . „	—	—	—	0,31	0,19	—	$PbO + SnO_2$ 0,47	—	—	—	—	—	45,99
ZnO . . . . „	0,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO . . . „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,40	—
SiO_2, Gangart „	1,20	—	—	3,57	2,54	9,64	—	—	8,63	12,46	—	0,30	—
As_2O_3 . . . „	0,51	—	—	Spuren	Spuren	0,08	—	—	—	—	—	—	—
S . . . . . „	0,20	—	—	„	„	—	—	—	—	—	—	—	—
SnO_2 . . . „	10,90	—	—	0,20	0,18	0,40	—	—	—	—	—	—	—
Nb_2O_5, Ta_2O_5 „	3,50	—	—	1,12	0,97	1,26	$TiO_2 + Nb_2O_5$ 0,63	$TiO_2 + Ta_2O_5$ 0,49	—	—	—	—	—
TiO_2 . . . . „	—	—	—	0,43	0,34	—	—	—	—	—	—	—	—
Sc . . . . . „	—	—	—	0,12	0,11	—	—	—	—	—	—	—	—
CuO . . . . „	—	—	—	0,08	0,20	0,84	—	—	—	—	—	—	—
Bi . . . . . „	—	—	—	0,12	1,09	—	—	—	—	—	—	—	—
MoO_3 . . . „	—	—	—	0,35	0,75	—	—	—	1,00	—	—	—	—
P_2O_5 . . . . „	—	—	—	0,09	0,08	0,20	—	—	—	0,14	—	—	—
H_2O . . . . „	—	—	—	—	—	2,03	—	—	—	—	—	—	—
Andere seltene Erden . Proz.	—	—	—	0,11	0,09	—	Selt. Erden inkl. Sc. 0,20	0,15	—	—	—	—	—

Die Analysen Nr. 2, 3, 7, 8, 11 sind des auffallend hohen WO_3-Gehaltes wegen für gangbare Handelsware nicht maßgebend und nicht einwandfrei. Insbesondere sind der hohe Gehalt an WO_3 und das Fehlen von SiO_2 auffällig. In solchen Fällen sind zur Analyse nur reine Mineralien bzw. ausgesuchte Proben verwendet worden.

ist dort in linsengroßen Stücken vorhanden, mit denen das Gestein makroskopisch sichtbar durchsetzt ist, und zwar mit Spateisenstein, Bleiglanz, Quarz, Schwefelkies und Spuren von Scheelit vergesellschaftet. Ob sich allerdings der Abbau bei dem durchschnittlichen Wolframgehalt von nur 1 Proz. als lohnend erwiesen hat, ist nicht bekannt geworden. Ebensowenig weiß man etwas darüber, ob die von Krupp ausgebeuteten neu entdeckten Vorkommen im sächsischen Voigtland die Erwartungen nicht getäuscht haben. Dort finden sich nach Doss (12) in Eick unter Lehm zwei steil aufsetzende Gänge, in denen Wolframit neben Turmalin, Pyrit, Molybdänglanz und Psilomelan in feiner bis grobschaliger Verwachsung die Füllmasse bildet.

Über Fundorte in Rußland haben Sushchinsky (12a) sowie auch Tetiaeff (12b) berichtet. Man hat Lagerstätten sowohl in Transbaikalien als auch in Sibirien, im Amurgebiet, aufgefunden, die bis jetzt allerdings nur zum kleinsten Teil abgebaut werden.

An bisher nicht erwähnten Beimengungen hat man in den letzten Jahren in Wolframerzen auch verschiedene seltene Elemente, wie Niobsäure, Tantalsäure, Scandium und andere Metalle der seltenen Erden gefunden. Vorstehende Tabelle I nach Mennicke (8) gibt eine Zusammenstellung von Analysen von Wolframerzen, hauptsächlich Wolframit verschiedener Herkunft, die auch die seltenen Beimengungen berücksichtigt.

Einige neuere Wolframit- und Scheelitanalysen sind in Tabelle II wiedergegeben. 1 und 2 stammen von Wherry (13), 3, 4 und 6 von Pilipenko (12c), 5 von Geiger und Assarson (12d).

Tabelle II.

	1	2	3	4	5	6
	Cornwall, England	Cave Creek, Arizona	Kolivanskygrube, West-Altai		Riddarhyttan	Zmyeinogorskigrube
FeO	10,81	18,18	9,29	9,56	22,54	Spur
MnO	12,55	3,37	14,09	13,70	1,41	—
CaO	0,80	0,24	0,70	0,47	—	19,63
MgO	0,12	—	—	—	0,18	—
CuO	—	1,34	Spur	—	—	Spur
WO_3	74,84	73,74	75,43	74,94	75,07	80,45
Ta_2O_5	0,26 (zus. mit Nb_2O_5)	1,50	—	—	MoO_3 = Spur	—
Nb_2O_5		0,70	—	—	—	—
SiO_2	0,30	0,72	0,29	1,35	0,88	—
Fe_2O_3	0,70	—	—	—	—	—

Spektroskopisch untersuchte de Rhoden (12e) Scheelite verschiedener Herkunft auf seltene Erden und fand folgende Beimengungen, deren relative Häufigkeit, gemessen an der Intensität der Linien, durch die Zahl der Kreuze wiedergegeben ist.

Tabelle III.

Erkannte Elemente	Unbekannter Fundort	Unbekannter Fundort	Unbekannter Fundort	Marmolejo, Cordoba	Walpori, Otago	Gangtal, Salzburg	Marmolejo
Sa . . .	+++	intensives kontinuierliches Spektrum	+++	+++	++	+++	++
Dy . . .	++		++++	+++	++	+++	++
Er . . .	+						
Tb . . .			+	+++	+	+++	+
Eu . . .				+++			+++
Nd . . .				++			
Pr . . .			++				

Eine Einteilung der Wolframite je nach dem Verhältnis des Eisens zum Mangangehalt hat Wherry (13) vorgeschlagen, und zwar für Mn : Fe

größer als		7 : 1	die	Bezeichnung	Permanganowolframit
zwischen	7 : 1 und	5 : 3	,,	,,	Domanganowolframit
,,	5 : 3 ,,	3 : 5	,,	,,	Ferromanganowolframit
,,	3 : 5 ,,	1 : 7	,,	,,	Doferrowolframit
kleiner als	1 : 7		,,	,,	Perferrowolframit

Etwas einfacher gehen Hess und Schaller (14) vor, nach denen das Eisenwolframat mit bis zu 20 Proz. Manganwolframat als Ferberit, das Manganwolframat mit bis zu 20 Proz. Eisenwolframat als Hübnerit zu gelten hat, während unter Wolframit alle diejenigen Materialien verstanden werden sollen, die Ferberit und Hübnerit in allen anderen Verhältnissen enthalten. Eine Abhängigkeit der Kristalltracht von der Zusammensetzung besteht nicht; die Goldschmidtschen Angaben $a : b : c = 0{,}8255 : 1 : 0{,}8664$, $\beta = 89^0\,32'$ gelten für die ganze Gruppe. Eine endgültige Systematisierung dieser chemisch und kristallographisch ineinander übergehenden Mineralien wird, falls sie überhaupt möglich ist, nach Ansicht des Verfassers nur durch eine röntgenometrische Strukturbestimmung zu erreichen sein, die vorderhand noch aussteht.

III. Erzaufbereitung.

Die Verarbeitung der Erze auf Metall findet gewöhnlich auf dem Wege über das Trioxyd WO_3 statt, wenn man es nicht vorzieht, ein rohes Metall direkt aus dem Erz herzustellen, welcher Weg aber nur zu Legierungen führt und daher im Abschnitt „Legierungen" behandelt werden soll. WO_3 wird wieder entweder aus Natriumwolframat oder aus den Erzen direkt gewonnen. Als Ausgangsmaterial kommt nach dem oben Gesagten fast nur Wolframit in Frage, in einigen Fällen auch Scheelit, dessen Aufschluß aber äußerst einfach ist.

Die Verarbeitung der Wolframerze gliedert sich in zwei Teile, in die Erzanreicherung und den Erzaufschluß.

A. Erzanreicherung.

Die Anreicherung erfolgt durch Zerbrechen und Pochen des Gesteins und weiter mittels der zahlreichen in der modernen Hüttentechnik hochentwickelten Schaumschwimmverfahren, für das die Wolframerze wegen ihrer hohen Dichte sehr geeignet sind, insbesondere solche, die hauptsächlich Silikate als Verunreinigungen aufweisen. Dabei verringern Webster, Edser und Wood (15) den Erzverlust dadurch, daß sie Wasser mit so geringen Mengen von Alkalihydroxyden, -silikaten, -carbonaten, -phosphaten, Ammoniak oder Borax verwenden, daß keine chemische Reaktion mit den Erzen eintritt. Eine Trennung des Wolframits von Scheelit, aber auch von anderen unmagnetischen Beimengungen, kann leicht durch das elektromagnetische Abscheidungsverfahren (16) erfolgen. Wolframit in einer Probe aus Zinnwald ist nach Stutzer, Gross und Bornemann (17) paramagnetisch bei einer Suszeptibilität von $240{,}89 \cdot 10^{-6}$. Insbesondere hat dieses Verfahren dazu beigetragen, daß jetzt mit Zinnstein gemischte Produkte nicht mehr wie früher auf den Markt gelangen.

Eine elektrolytische Reinigung haben in jüngster Zeit Pearson, Craig und die Durelco Ltd. (18) vorgeschlagen, wonach bei Anwendung saurer Elektrolyte die metallischen Verunreinigungen, bei basischen das W selbst in Lösung geht. Das Verfahren scheint hauptsächlich für die Aufarbeitung von Rückständen oder Abfällen anwendbar zu sein. Näheres darüber ist nicht bekannt geworden.

Sind Arsen und Schwefel in störenden Mengen vorhanden, so werden die gewaschenen und gemahlenen Erze einer mehrstündigen Röstung in Flammöfen unterworfen und die etwa entstandenen Sulfate und Arseniate der Fremdmetalle mit Wasser oder Säuren ausgelaugt. Die Waschwässer können unter Umständen lohnend auf Kupfer, Molybdän und Eisenvitriol verarbeitet werden. Eine Aufarbeitung auf Wismut findet meist nicht statt. Dieses bleibt bei dem nachfolgenden Aufschluß mit Soda unlöslich im Rückstande. Die Verarbeitung des Schwefelauszuges auf Kupfervitriol und daraus auf Kupfer bietet keine Schwierigkeiten, ebensowenig diejenige auf Eisenvitriol; eine Aufarbeitung auf Molybdän ist nur bei einem Molybdängehalt von mehr als 0,35 Proz. lohnend. Sie erfolgt nach Mennicke (8) durch Auslaugen der abgerösteten Erze mit heißem Ammoniak in eisernen Autoklaven. Die Abrösttemperatur darf jedoch nicht zu hoch sein, da sonst MoO_3 flüchtig geht. Die Lauge wird filtriert und eingedampft und ergibt als Rückstand ein handelsfähiges Ammonmolybdat, das noch mit Spuren Schwefel, Arsen, Phosphor, Kupfer und Eisen verunreinigt ist und nötigenfalls nach dem bei Molybdän üblichen Verfahren weiter gereinigt und auf andere Molybdänverbindungen verarbeitet werden kann.

B. Erzaufschluß.

Die schon früher bekannten Aufschlußmethoden sind in ihren wesentlichen Zügen unverändert geblieben und nur in einigen Einzelheiten technisch verbessert worden. Allgemein richtet sich schon das Aufschlußverfahren nach dem gewünschten Reinheitsgrad des Endproduktes, mag dieses nun Natriumwolframat, Wolframsäure, Ferrowolfram oder reines Metall sein, so daß letzten Endes jede Fabrik heute ihr eigenes Verfahren hat. An neuen Verfahren ist nur eine Gruppe hinzugekommen, die die große Flüchtigkeit des Wolframhexachlorids zur Abscheidung ausnutzt, über deren technische und wirtschaftliche Brauchbarkeit aber noch kein abschließendes Urteil gefällt werden kann.

1. Herstellung von WO_3 über Natriumwolframat.

a) Aufschluß mit Soda. Das üblichste Verfahren, das Schmelzen mit Soda im Flammofen oder unter Zusatz von Salpeter, wird nach Sington (19) in den englischen Betrieben nach wie vor so ausgeführt, daß die Erzsodamasse unter dauerndem Durch-

rühren auf 1000° erhitzt und das wasserlösliche Natriumwolframat nach dem Zerkleinern heiß extrahiert wird. Dann wird die Lauge von den ungelöst gebliebenen, in Suspension befindlichen Mangan- und Eisenoxyden sowie von Kalk und Kieselsäure durch Pressen durch Filtertücher getrennt. Bei diesem Aufschluß gehen etwa noch nicht durch Rösten entfernte Verunreinigungen mit in das Natriumwolframat, soweit sie mit Soda lösliche Verbindungen eingehen, Zinn dagegen bleibt als völlig unlösliches Dioxyd zurück. Dagegen wird in den Betrieben der Fansteel Products Company nach Jones (2) die Mischung nicht bis zum Schmelzen, sondern nur auf ungefähr 800° erhitzt, und zwar wird dort koreanischer Wolframit zunächst nur grob gemahlen, dann mit 115 Proz. technischer Soda (auf WO_3 bezogen) fein vermahlen und dann zwei Stunden lang unter Luftzutritt unter Vermeidung von Schmelzen erhitzt. Das Manganoxyd oxydiert sich dabei zu Braunstein, das Eisenoxydul zu Fe_2O_3; nach dem Auslaugen mit Wasser wird dann mit Chlorcalcium als Calciumwolframat gefällt und dieses mit Salzsäure zersetzt, wobei eine Säure von der Zusammensetzung 99,53 Proz. H_2WO_4, 0,02 Proz. FeO, 0,05 Proz. Al_2O_3, je 0,20 Proz. CaO und SiO_2 entsteht. Diese wird dann mit Ammoniak in Ammonwolframat verwandelt, dieses wieder mit Salpetersäure zersetzt, wobei man nach zweimaliger Wiederholung und Ausglühen auf 1000° in bezug auf Reinheit eine den höchsten Anforderungen entsprechende Wolframsäure erhält. Zwei Proben davon ergaben folgende Zusammensetzung: 99,94 bzw. 99,96 Proz. WO_3, 0,024 und 0,0075 Proz. Fe_2O_3, 0,018 und 0,016 Proz. Al_2O_3, 0,009 und 0,028 Proz. CaO, Spuren bzw. 0 Proz. Phosphor. Rechnet man von dem reduzierten Metall zurück, so ergibt sich trotzdem eine Ausbeute von mehr als 90 Proz. des im Ausgangsmaterial vorhanden gewesenen Materials. Mit Recht wird darauf aufmerksam gemacht, daß bei so weitgehenden Ansprüchen sehr darauf zu achten ist, daß nicht von außen im Laufe des Verfahrens Verunreinigungen hineinkommen, insbesondere durch die Erhitzungs- und Eindampf-Emaille- und Steinzeuggefäße. Noch tiefer mit der Temperatur zu bleiben empfiehlt Witter (20), und zwar so tief, daß sich keine zinnsauren Salze bilden können. Dadurch wird insbesondere die Aufarbeitung wolframhaltiger Zinnrückstände ermöglicht, die mit der mehrfachen Menge Soda versetzt werden müssen. Der Überschuß an Soda kann dadurch zurückgewonnen werden, daß man aus dem wässerigen Auszug des Natriumwolframats und -carbonats die Soda durch Ausfrieren trennt.

b) Aufschluß mit Ätznatron. Beim Hempelschen (21) Verfahren werden die Erze mit Ätzalkalien unter Druck im Autoklaven aufgeschlossen. Dabei werden die beim Schmelzverfahren immerhin erheblichen Wärmeverluste auf ein Mindestmaß zurückgeführt. Außerdem ist der Aufschluß vollkommener als bei der Sodaschmelze und erfordert kürzere Zeit. Der konzentrierten Ätznatronlösung wird dabei so viel Ätzkalk zugesetzt, daß die in Lösung gebrachten Fremdkörper, insbesondere Kieselsäure und Zinnsäure, als unlösliche Doppelverbindungen ausgefällt werden, während das Wolframat noch vollständig gelöst bleibt. Aufschluß und Entfernung der Beimengungen findet hier also in einem Arbeitsgang statt. Fügt man zu viel Kalk hinzu, so wird ein Teil des Natriumwolframats in unlösliches Calciumwolframat verwandelt und muß durch Zusatz von Sodalauge wieder in Lösung gebracht werden. Man filtriert die Lösung und erhält dann durch fraktionierte Fällung reinste Wolframsäure oder fällt durch Zusatz von Calciumsalzen Calciumwolframat, das mit Säuren zersetzt wird und im Gegensatz zum Sodaverfahren naturgemäß völlig carbonatfrei ist. Als Beispiel für die rationelle Arbeitsweise seines Verfahrens gibt der Erfinder folgende Betriebsvorschrift: 30 kg Wolframerz mit 65 Proz. WO_3, 3,5 Proz. Kieselsäure und 18 Proz. Eisen- und Manganoxyden werden mit 11 kg festem 95proz. Ätzkali, 1½ kg Kalk und 12½ Liter Wasser im Autoklaven mit Rührwerk vier Stunden lang unter 6 Atm. Druck auf 180° erhitzt. Die jetzt 70° Bé starke Kaliumwolframatlösung wird auf 28 bis 30° Bé gebracht und nach dem Absitzen filtriert. Das Filtrat, welches klar ist, wird mit Salzsäure neutralisiert, dann noch mit 2 kg Salzsäure von 20° Bé längere Zeit gerührt. Dadurch fällt ein gallertartiger Niederschlag von der Zusammensetzung 78 Proz. Kieselsäure, 19 Proz. Wolframsäure, 3 Proz. Verunreinigungen aus, aus dem die Wolframsäure mittels Ammoniak entfernt und die Kieselsäure so für andere Zwecke gewonnen werden kann. Das Filtrat von diesem Niederschlag wird jetzt erst mittels 20 kg Salzsäure von 20° Bé übersättigt, wodurch 13,9 kg einer 98- bis 99proz. Wolframsäure erhalten werden. Nach Mennicke (8) ist es bei diesem Verfahren jedoch noch nicht sicher, daß die Ausbeute besser als beim Sodaaufschluß ist. Doch hat sich das Verfahren bereits bei verschiedenen größeren Werken eingebürgert, da es sauber und bequem arbeitet und man durch Rückstandsgewinnung viel Verlust vermeiden kann.

c) Aufschluß mit Alkalichlorid. Weiss, Martin und Stimmelmayr (22) glühen Wolframerze mit einem Gemisch von

gebranntem Kalk mit 40 Proz. (auf das Erz bezogen) Chlorcalcium bis zum Schmelzen, wodurch alle Wolframsäure in Calciumwolframat und die Beimengungen in lösliche Chloride übergeführt werden. Statt des Kalks kann auch Calciumcarbonat, statt des Chlorids auch Natriumsulfat oder -carbonat genommen werden. Die Wirkung der leicht löslichen Zusätze scheint hauptsächlich die eines Flußmittels zu sein. In Abänderung dieses Verfahrens schließen D. I. Giles und I. E. Giles (23) die Erze mit Alkalisalz allein, aber im Autoklaven unter Druck auf. Dabei gehen die metallischen Bestandteile in Lösung und können von der Gangart getrennt werden. Diese behandelt man dann mechanisch, um die darin gebliebenen Erzrückstände noch zu gewinnen. Rösten und Aufschließen in einem Arbeitsgang vereinigt ein Verfahren von Blanch (24), bei dem das zerkleinerte Erz mit Chlornatrium und Salpeter abgeröstet, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird, wozu kräftiges Umrühren mit heißem Wasserdampf erforderlich ist. Dabei gehen die Beimengungen in Lösung und werden durch Dekantieren von der ausgefällten Wolframsäure getrennt. Der Erfinder hat sich für dieses Verfahren eine Vorrichtung in Gestalt eines konischen Trichters patentieren lassen, der „mit einer Düse zum Einspritzen von Wasserdampf versehen und der so angeordnet ist, daß er in Stützzapfen schaukelt und sein Inhalt in eine Reihe von kaskadenförmig angeordneten Dekantiergefäßen ausgegossen werden kann". Dieses Verfahren wird natürlich nur dort angewandt, wo Wolframsäure bzw. -metall gewonnen werden soll, da Natriumwolframat als Zwischenprodukt nicht isoliert auftritt.

Die Herstellung der Wolframsäure aus dem nach einem der oben beschriebenen Verfahren hergestellten Natriumwolframat geschieht durch Eintragen der Kristalle oder Einfließenlassen der konzentrierten Lösung in heiße oder kalte Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure, wobei wegen des schwer zu entfernenden und fast immer störenden Schwefels die beiden letzteren in der Praxis meist angewandt werden. Die Wahl der Arbeitsbedingungen hängt dabei außer von der Art des vorliegenden Wolframats im wesentlichen von den verlangten Eigenschaften der Wolframsäure ab, die sich mit den Herstellungsbedingungen stark ändern, und zwar sowohl in bezug auf ihren Reinheits- wie auf ihren Dispersitäts- und Hydratationsgrad, welch letztere man aus der Farbe des Niederschlages beurteilen kann. Eine von Mennicke gegebene Übersicht veranschaulicht in Tabelle IV das Aussehen des Niederschlages bei folgenden Versuchsbedingungen, bei denen Natriumwolframatkristalle unter Rührung

in untenstehende Säuren bzw. Säuremischungen eingetragen, Wolframsäure von der danebenstehenden Farbe ergaben:

Tabelle IV.

Zersetzungssäure	Farbe der WO_3
Kalte konzentrierte Salzsäure	schwach gelb
Kochende konzentrierte Salzsäure	gelb
Kochende konzentrierte Salpetersäure	gelb
Kalte konzentrierte Salzsäure + 10 Proz. Salpetersäure	schwach gelb
Kochende konzentrierte Salzsäure + 10 Proz. Salpetersäure	tiefgelb
Kochende Salzsäure + 6 Proz. Salpetersäure, verdünnt mit H_2O wie 2 + 1 eingetragen, unter Dampfeinleitung längere Zeit erhitzt	tief- bis orangegelb

Das zuletzt beschriebene Verfahren ergab ein Produkt, das in bezug auf chemische und technische Eigenschaften sich am brauchbarsten erwies. Die Wolframsäure, die stets noch Hydratwasser enthält, wird dann durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen je nach Bedarf von diesem oder nötigenfalls noch einmal durch Lösen in Alkalilauge oder Ammoniak von noch vorhandenen Verunreinigungen befreit.

2. Direkte Darstellung von WO_3 aus den Erzen.

Die direkte Verarbeitung der Erze zu WO_3 kann entweder durch Aufschluß mit Bisulfat, mit Schwefelalkalien, mit Säuren oder mittels freien Chlors oder chlorabspaltender Produkte unter Benutzung der Flüchtigkeit der Wolframchloride und -oxychloride ausgeführt werden.

a) Aufschluß mit Sulfaten. Der Vorteil der verschiedenen Bisulfatverfahren ist der, daß die Verunreinigungen durch Kupfer und Wismut in Form löslicher Salze gebracht werden; der Nachteil das Hineinkommen von Schwefel sowie das Nebeneinanderentstehen von Natriumwolframat und Wolframsäure.

Nach dem alten Clottenschen (25) Verfahren werden die Erze zuerst mit einem Überschuß von Natriumbisulfat bei 300°, dann unter Zugabe von Calciumsalzen und Alkalichlorid bei 800° erhitzt, während nach dem der Elektrochemischen Fabrik Kempen a. Rh. (26) statt des Kalks Schwefelsäure hin-

zugesetzt wird oder nach Gin auch mit Bisulfat allein aufgeschlossen werden kann. Andere ähnliche Verfahren benutzen statt Bisulfat ein Gemisch von Glaubersalz und Kohle nach der Gleichung:

$$FeWO_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,C = Na_2O + 2\,SO_2 + 2\,CO + FeO + Na_2WO_4,$$

haben jedoch aus den oben angeführten Gründen keine größere praktische Bedeutung erlangen können.

b) Aufschluß mit Schwefelalkalien. Das gleiche ist im Prinzip der Fall bei Anwendung von freiem Schwefel oder Schwefelalkalien, die am praktischsten nach Mennicke (27) in Form eines Gemisches von Kohle und Glaubersalz in Flammöfen bis zum Dünnflüssigwerden erhitzt und heiß ausgelaugt werden. Im Rückstand bleiben die metallischen Verunreinigungen Wismut, Blei und Kupfer als Sulfide, während Zinn, Molybdän, Arsen und Antimon mit dem Wolfram in Lösung gehen, sowie Eisen und ein Teil des Kupfers. Diese können durch Einengen unter Zusatz von Chlorammon zur Abscheidung gebracht werden, worauf man aus der wolframsulfosauren Lösung durch Fällen mit einem Überschuß von H_2SO_4 einen hellbraunen Niederschlag von WS_3 erhält.

c) Aufschluß mit Säuren. Mineralsäuren greifen weder für sich noch in Gemischen Woframit genügend schnell an. Höchstens mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure führt zum Aufschluß, der aber für die Technik aus bereits oben angegebenen Gründen von keiner Bedeutung ist. Der Säureaufschluß ist dagegen der gegebene Weg für das zweitwichtigste Wolframmineral, den Scheelit. Dieser, der der Zusammensetzung nach das Calciumwolframat $CaWO_4$ darstellt, wird von heißer Salz- oder Salpetersäure leicht unter Abscheidung von WO_3 völlig zersetzt. Dabei bleibt der meist als Gangart vorhandene Quarz ungelöst und muß dadurch entfernt werden, daß man nach dem Auswaschen der Calciumsalzlauge die Wolframsäure wieder in Ammoniak löst und von der jetzt abermals ungelöst bleibenden Kieselsäure abfiltriert.

d) Aufschluß mit Chlor. Die Aufschlüsse mit Chlor benutzen die Flüchtigkeit der verschiedenen Wolframchloride bzw. -oxychloride. Da sie teuer sind und an die Apparatur ziemliche Anforderungen stellen, so sind sie meist über den Laboratoriumsmaßstab nicht hinausgekommen. Da es aber andererseits mit einigen von ihnen möglich ist, direkt aus dem Erz sehr reine Wolframverbindungen zu gewinnen, so seien sie hier aufgezählt. Sie gehen auf die alten Versuche zurück, Wolframsäure durch Chlorierung mittels Ferrichlorid von ihren Verunreinigungen zu befreien. Das

dabei verwandte Ferrichlorid hat aber bei der Siedetemperatur des Wolframoxychlorids schon einen merklichen Dampfdruck und muß aus dem Destillat wieder besonders entfernt werden. Unverständlich ist das französiche Patent von Buré (28), wonach die Behandlung mit Chlor bei 1000° erfolgen und das Auffangen der Wolframchloride in einigen Retorten vor sich gehen soll, in denen bei 1200° mittels Wassergas die Reduktion zu Metall stattfindet; unverständlich deshalb, weil die in Betracht kommenden hauptsächlichsten Verunreinigungen in Form ihrer Chloride ebenfalls mit übergehen. Diese Klippe berücksichtigt das Verfahren von Dyson und Aitchison (29), die durch Behandlung mit einem Chlor-Salzsäuregemisch zuerst das Zinn aus dem gebrochenen und gewaschenen Erz entfernen und dann durch Temperatursteigerung auf 1000° die Oxyde des Wolframs, Mangans und Eisens verflüchtigen. Das Destillat wird in verdünnter Säure aufgefangen, worin sich Eisen- und Manganchlorid lösen, während die Wolframchloride ungelöst bleiben. Das Beckwithsche (30) Verfahren, Wolframsäure durch Destillation mit Tetrachlorkohlenstoff von ihren Verunreinigungen zu befreien, haben Jannasch und Leiste (31) allgemein auf den Aufschluß von Wolframmineralien angewandt. Dem Erz muß dabei die drei- bis vierfache Menge Kieselsäure als Quarz oder Sand zugesetzt werden. Das in mehreren Chlorierungsstufen übergehende Wolfram wird in verdünnter Salpetersäure aufgefangen, was besser ist als Alkalien, da hierbei nichtfällbare Metawolframsäure entstehen würde. Außer Eisen bleiben alle übrigen Metalloxyde einschließlich der Alkalien zurück. Nur bei Anwesenheit von Blei ist Vorsicht im Einhalten der Temperatur geboten. Das Eisen kann durch eine Vorlageschicht von trocknem Chlorkalium zurückgehalten werden. Trotzdem man den unzersetzt übergegangenen Tetrachlorkohlenstoff bequem wieder gewinnen kann, ist das Verfahren von den Erfindern hauptsächlich auf die quantitative Analyse zugeschnitten worden, in der es eine sehr bequeme Methode bildet (32).

Anhang: Zinnbestimmung in W-Erzen und während des Aufschlusses.

Als am schwersten zu entfernender Begleiter des Wolframs galt bis zur Einführung des elektromagnetischen Scheideverfahrens das Zinn. Für bestimmte Verwendungszwecke des Wolframs, z. B. für Ferrowolfram, sollen die Ausgangserze nicht mehr als etwa 1 Proz. Sn enthalten. Aus diesem Grunde und auch zur Kontrolle während der Ausführung des elektromagnetischen Verfahrens sind

verschiedene Methoden zur Zinnbestimmung in Wolframerzen und -konzentraten üblich, deren wichtigste, einer Zusammenstellung von Powell (33) folgend, hier besprochen werden sollen.

1. Nach der üblichsten wird das Erz mit Königswasser behandelt, wobei Cassiterit und WO_3 zurückbleiben, die man in Ammoniak zur Lösung bringt. Liegt das Zinn als Stannin vor, so muß man das Säurefiltrat mit Schwefelwasserstoff behandeln, um etwa gelöstes Zinn zu fällen.

2. Bequem, aber mit vielen Fehlerquellen behaftet ist der Aufschluß mit Cyankali, der meist zu niedrige Werte ergibt.

3. Aus dem mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossenen Material werden Zinn und Wolfram als Sauerstoffsalze gelöst und daraus am besten das Zinn entweder durch Schwefelwasserstoff in der weinsauer gemachten Lösung als Sulfid gefällt oder durch Kochen der alkalischen Lösung mit Ammonnitrat als Metazinnsäure vom Wolfram quantitativ getrennt.

4. Schnell und zuverlässig arbeitet das Verfahren von Powell (33), das in Abänderung einer von Pearce angegebenen Methode Blei als Reduktionsmittel verwendet. Man erhitzt gewöhnlich im Quarztiegel 1 g der feingemahlenen Probe mit 5 g geschmolzenem Bisulfat allmählich auf Rotglut, löst das abgeschreckte Schmelzgut mit 5proz. Weinsäurelösung heraus und gibt noch 70 bis 80 cm^3 Weinsäurelösung bis zur völligen Lösung der löslichen Bestandteile hinzu. Der abfiltrierte Rückstand wird mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Falls Zinn mit in Lösung gegangen ist, was bei einigen Erzen vorkommt, so leitet man Schwefelwasserstoff ein und vereint den Niederschlag mit dem Rückstand. Bei diesem Aufschluß geht Scheelit ohne Calciumsulfatabscheidung in Lösung, ebenso Ilmenit, Columbit und Monazit. Die Stannilösung wird angesäuert, mit Eisen zu Stannochlorid reduziert, das überschüssige Eisen nach Zusatz eines Stückes Marmor kalt abfiltriert und das Zinn mit einer Jodlösung, von der 1 cm^3 etwa 0,002 g Zinn entspricht, titriert. Dabei stört nun die grünliche Färbung die Genauigkeit der Erkennung des Farbumschlages der Jodlösung; verwendet man statt Eisen aber Blei als Reduktionsmittel, so bleibt die Lösung farblos. Man säuert dazu den wässerigen Auszug der Peroxydschmelze mit Salzsäure an, verdünnt auf 100 cm^3, fügt zur Vermeidung von Bleichloridabscheidung etwa 20 g Chlornatrium hinzu und kocht nach Zusatz von 40 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 10 g gekörnten Bleis 20 Minuten lebhaft, wenn der Zinngehalt 0,05 g beträgt, und

30 Minuten bei Vorliegen von bis zu 0,1 g Zinn. Man titriert dann nach Verdünnen auf 250 cm³ schnell in Gegenwart des Bleis, an dessen Stelle übrigens auch Zink verwendet werden kann.

5. Einen anderen Weg schon vom Aufschluß an beschreibt Travers (34), nämlich mit Natriumsulfit. Alle Konzentrate mit über 70 Proz. Zinn sowie Wolframit mit über 60 Proz. WO_3 werden nach Smoot (35) in zehn Minuten damit aufgeschlossen. Schwaches Ansäuern fällt daraus nicht Stanno-, sondern Stannisulfid aus. Man löst dieses in Schwefelammon, filtriert von den ungelösten Sulfiden und fällt im Filtrat das Stannisulfid fast rein von WO_3. Deren Mitfällung kann von vornherein durch Zugabe von Weinsäure zur alkalischen Lösung infolge Komplexsalzbildung ausgeschlossen werden.

6. Eine letzte Methode insbesondere zur Bestimmung von geringen Mengen Zinn in Konzentraten ist folgende: 2 g der zerkleinerten Probe werden eine Stunde lang unter häufigem Umrühren mit 100 cm³ konzentrierter Salzsäure bei 50° C digeriert, zunächst auf 50 und nach Zugabe von 5 cm³ Salpetersäure schließlich auf 15 cm³ eingedampft. Dabei bleiben die Oxyde des Wolframs, Zinns und Siliciums ungelöst; den Rückstand kocht man mit verdünnter Salzsäure, den damit bleibenden Rückstand mit Salpetersäure bis zur Lösung. Dabei noch unzersetzt bleibendes Mineral wird mit der zehnfachen Menge Natriumsuperoxyd im Eisentiegel aufgeschlossen. Den wässerigen Auszug der Schmelzen vereinigt man nach dem Zusatz von Weinsäure und Salzsäure mit den übrigen Rückstandsauszügen und titriert dann das Zinn nach dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, Wiederauflösen und Umfällen mit Zinkchlorid in einer Kohlensäureatmosphäre mit n/20 Jodlösung.

IV. Herstellung von Metall.

Was von der Herstellung der Wolframsäure gilt, daß sie nämlich je nach Gebrauchszweck von vornherein verschieden ist, gilt in noch höherem Maße von der Metallfabrikation.

Als Ausgangmaterial kommt, wie sich das aus der Aufbereitung der Erze ergibt, ausschließlich Wolframsäure in Frage. Doch lassen sich auch die Chlor-, Schwefel- oder niederen Sauerstoffverbindungen

und auch wolframsaure Salze leicht in das Metall überführen. Man kann im Prinzip folgende vier Verfahren unterscheiden:

A. Reduktion mit Kohlenstoff,
B. Reduktion mit Metallen,
C. Elektrolytische Zersetzung,
D. Reduktion mit Gasen.

Die Reduktion mit Kohlenstoff ist das billigste Verfahren, liefert aber immer mehr oder weniger kohlenstoffhaltiges Wolfram, das für einige Zwecke, wie z. B. für seine mechanische Verarbeitung, völlig unbrauchbar ist. Auch bei der Reduktion mit Metallen sind diese zum Teil nur schwer aus dem Wolfram zu entfernen und beeinflussen die Eigenschaften des reinen Wolframs in oft unerwünschter Weise. Dieses Verfahren ist jedoch dann anwendbar, wenn man als Endprodukt Legierungen mit diesen Metallen selbst herstellen will. Die Elektrolyse von Wolframverbindungen ist über den laboratoriumsmäßigen Maßstab bis jetzt nicht hinausgekommen und dürfte schon wegen der mit dem Tiegelmaterial verbundenen Schwierigkeiten auch für die Zukunft keine großen Aussichten haben. An gasförmigen Reduktionsmitteln werden nach Mennicke (36) Ammoniak, Wassergas, Generatorgas und vor allen Dingen Wasserstoff verwandt. Wo es darauf ankommt, reines Wolframpulver zu erhalten, wird die Reduktion mit Wasserstoff heute trotz ihrer verhältnismäßig hohen Kosten ausschließlich angewandt; aus diesen wie apparativen Gründen kommt sie aber andererseits nur dort in Frage, wo verhältnismäßig kleine Mengen herzustellen sind. Allgemein sind alle vier Verfahren schon länger bekannt und in der letzten Zeit höchstens in technischer Hinsicht verbessert worden.

A. Reduktion mit Kohlenstoff.

Man ist sich darüber einig, daß hierbei stets eine Mischung von Wolfram und Wolframcarbid entsteht, da ein geringer Überschuß an C schon zur Carburierung ausreicht. Um die bei der Erhitzung leicht auftretende Entmischung und Zerstäubung zu vermeiden, setzt man als Bindemittel organische Substanzen zu, die gleichzeitig reduzierend wirken und bei der Dosierung des Kohlenstoffs in Rechnung gestellt werden müssen. Als gutes Mischungsverhältnis gibt Mennicke (37) z. B. 100 kg WO_3 (98 Proz.) mit 14,1 kg Holzkohle und 2 kg Kolophonium an, während Öle oder Fette als Bindemittel weniger zu empfehlen sind. Natürlich darf man keine Graphittiegel verwenden, sondern die Mischung wird

zur Verdrängung der Luft möglichst gut in Tontiegel eingestampft, obgleich auch aus diesen Material aufgenommen wird, andererseits an ihnen Säure oder Metall haften bleibt, das aber durch Vermahlen der Tiegelscherben und Aufarbeiten wiedergewonnen werden kann. Die Erhitzung kann in Windöfen, Tiegelflammöfen oder mit Regenerativfeuerung vorgenommen werden. Man erhält eine zusammengesinterte, manchmal wie geschmolzen erscheinende, grauschwarze, stark verschlackte Masse, die vom Tiegel losgemeißelt werden muß. Sie wird dann gemahlen, geschlämmt und gewaschen, wodurch mechanische Verunreinigungen, wie unveränderte Säure und Tiegelreste sowie nicht reduzierter Kohlenstoff, nicht aber der gebundene Kohlenstoff, entfernt werden. Die durch letzteren bewirkte Carbidbildung will Johnson (38) dadurch vermeiden, daß er in ein Ofenrohr Muffeln einsetzt, die abwechselnd mit Wolframsäure und Holzkohlepulver gefüllt sind. Beim Erhitzen auf 1000° bildet sich dann durch die vorhandene Luft in dem gegen außen abgeschlossenen Erhitzungsraum zunächst Kohlenoxyd; dieses soll das Wolframoxyd aus der benachbarten Muffel reduzieren und selbst wieder unter Kohlenstoffaufnahme Kohlenoxyd bilden. Bei diesem Verfahren tritt zwar eine direkte Berührung von Wolframmetall und festem Kohlenstoff nicht ein; es kann aber nach Ansicht des Verfassers trotzdem leicht zu einer Carbidbildung aus dem Kohlenoxyd kommen. Dasselbe gilt von dem Verfahren der Société Electrométallurgique (39), die Kohle in einer Kohlenoxydatmosphäre wirken läßt. Head (40) schlägt vor, Alkaliwolframate mit Chlorammon und Holz, Holzkohle oder Anthrazit zu Briketts zu brennen und diese im Retortenofen 15 Stunden lang auf Temperaturen von 1000° bis 1150° zu erhitzen, wodurch man ein mit Alkalichlorid gemischtes Wolframpulver erhält.

Streng genommen, gehört hierhin auch ein Versuch von Pring und Fielding (41), die Wolframhexachlorid an einem Kohlestab bei Temperaturen über 1000° zu Metall reduzieren, während oberhalb 1500° Carbidbildung eintritt. Es fragt sich aber, ob diese Metallabscheidung nicht eher auf einer rein thermischen Dissoziation beruht.

An sich ist die Reduktion mit Kohlenstoff ein geeignetes Mittel, um das Metall direkt aus den Erzen zu gewinnen. Damit beschäftigt sich hauptsächlich ein Verfahren von Buré (42), nach dem Wolframit mit einem Zusatz von 25 Proz. Holzkohle direkt zu Metall reduziert wird, das man zu weiterer Verarbeitung nach dem Auswaschen wieder zu Wolframsäure oxydiert, es durch Überleiten von Chlor

bei 1000^0 als Chlorid verflüchtigt und dieses Chlorid mittels Wasserstoffs wieder zu reinem Wolframmetall reduziert.

B. Reduktion mit Metallen.

Besser als Kohlenstoff zur direkten Reduktion der Erze ist Aluminium geeignet, das von allen oxydreduzierenden Metallen das einzige ist, das auch Erze angreift. Die Versuche von Weiss und Martin hatten eine Eisen—Mangan—Wolframlegierung ergeben, die man zwar mit weniger Mangan- und Eisengehalt durch Zugabe einer kleineren Menge Al gemäß der Gleichung

$$Fe(Mn)WO_4 + 2\,Al = W + Fe(Mn)Al_2O_4$$

erhält; dabei treten aber Produkte mit immer noch etwa 10 Proz. Mangan und Eisen auf, wobei der Schlackenverlust an Wolframsäure das Verfahren unrentabel macht. Gibt man nach Arrivant (43) absichtlich genügend Aluminium hinzu, um z. B. ein Gemisch von Wolfram- und Manganoxyd zu reduzieren, so erhält man eine Wolfram—Manganlegierung aus der man das Mangan mittels Säuren herauslösen und so zum reinen Wolfram gelangen kann.

Das Goldschmidtsche Verfahren der Reduktion des WO_3 ist heute angesichts der anderen Reduktionsmethoden ebenfalls technisch nicht mehr von Bedeutung. Felder-Clément (44) schlagen vor, um eine allzu heftige Reduktion zu vermeiden, das Oxyd nicht mehr direkt mit dem Aluminium zu vermischen, sondern es nur mit ihm in Berührung zu bringen, z. B. durch Einfüllen in ein Aluminiumrohr. Doch dürften sich die Vorteile dieses Verfahrens lediglich auf Molybdän beziehen, wo die Flüchtigkeit des Molybdäntrioxyds zu großen Verlusten Anlaß gibt.

Von Metallverbindungen kommt als Reduktionsmittel noch Ferrosilicium, Wolframsilicid, reines Silicium oder reines Bor in Frage. Mit den beiden letzteren stellt, ähnlich wie Neumann schon früher, Becket (45) durch elektrische Erhitzung mit basischen Flußmitteln reines Metall her. Noch besser arbeitet man jedoch mit Wolframsilicium, W_2Si_3, in dessen Schmelze im elektrischen Ofen mit Magnesiafutter man nach Gin (46) ein Gemisch aus Kalk und Wolframsäure oder direkt Calciumwolframat, also auch Scheelit oder Natriumwolframat, einträgt, die sich nach folgenden Gleichungen umsetzen:

$$W_2Si_3 + 2\,CaWO_4 + CaO = 2\,W + 3\,CaSiO_3$$
$$2\,W_2Si_3 + 4\,Na_2WO_4 = 4\,W + 4\,Na_2SiO_3 + 2\,SiO_2.$$

Dieses Verfahren liefert kohlenstofffreies Wolfram, gestattet die Aufarbeitung des Natriumoxyds, verschlackt etwa im Scheelit vorhandene Kieselsäure gleichzeitig und hat nur den Nachteil der teuren Beschaffung des Wolframsilicids. Statt dessen reduziert die Electric Furnaces and Smelters Ltd. (47) die Wolframsäure durch eine Mischung von Ferrosilicium und Calciumcarbid. Letzteres wird nur bis zu einem geringeren Betrage, als für die ganze Reduktion ausreichend, zugesetzt, der Rest in Form von Ferrosilicium. Bei Temperaturen von nahezu 3000^0 erhält man ein Metall, das durch seine Schlacke vor dem Angriff des Kohlenstoffs aus dem sich bildenden Kohlenoxyd geschützt wird. Harden (48) reduziert mit Calciumcarbid allein nach der Gleichung

$$WO_3 + CaC_2 = W + 2\,CO + CaO.$$

An Reduktionsverfahren mit Leichtmetallen ist nur noch das von Burger (49) zu erwähnen, der Wolframsäure mit Calciumdampf im Vakuum zu Metall reduzierte. Nach demselben Verfahren erhalten Kuzel und Wedekind (50) besonders feines, sogenanntes amorphes Wolframpulver.

C. Elektrolytische Zersetzung.

Außer dem Hallopeauschen von früher her bekannten Verfahren der Elektrolyse von Lithiumparawolframat, bei dem man übrigens durch zu frühes Unterbrechen nach Stavenhagen (51) nur Wolframbronze erhält, sind nur sehr wenige schmelzelektrolytische Verfahren von einiger Bedeutung bekannt geworden, nämlich durch Elektrolyse von Wolframnatriumchlorid mittels Wolframcarbidanoden und Wolframkathoden. Dabei scheidet sich fein verteiltes Wolframpulver an der Kathode ab. Man kann mit niedrigerer Temperatur auskommen, wenn man als Kathode geschmolzenes Blei verwendet, mit dem sich bis zu 15 Proz. Wolfram, ohne zu erstarren, legieren. Das Blei kann dann durch Sublimieren wieder entfernt werden. Statt der Bleikathode benutzt Berthet (52) eine solche aus Quecksilber und kann dann aus einer Wolframatlösung mit bestimmter Gefäßanordnung Wolframamalgam gewinnen. Auf dieselbe Art elektrolysierte Gin (53) WO_2 mit geschmolzenem Flußspat als Flußmittel zu regulinischem Metall. Doch treten dabei bedeutende Verluste an Flußspat auf. Mehr Aussichten bietet nach Weiss und Martin (54) die Elektrolyse von Bariumwolframat im Graphittiegel, wobei bei einer Temperatur von 2000^0 ein Metallregulus von 89 bis 94,5 Proz. W entsteht.

Bei gewöhnlichen oder nur wenig erhöhten Temperaturen Wolfram zu gewinnen, gibt ein Verfahren der Wolframlampen A. G. (55) an, nach dem man aus der salzsauren Lösung von parawolframsauren Salzen oder auch der freien Säure mittels einer Kohleanode und einer Kathode aus Nickel, Kupfer oder Platin Wolframüberzüge herstellt oder aber in einer Lösung von Wolframhexafluorid oder -chlorid in einem organischen stromleitenden oder stromleitend gemachten Lösungsmittel mit denselben Elektroden ein fein verteiltes Pulver abscheidet. Dieses Ergebnis wird aber durch die Untersuchungen Fischers (56) stark in Frage gestellt, der bei der Elektrolyse der oben angegebenen Lösungen niederwertige Stufen des Wolframs, in Glycerin höchstens Spuren von freiem Metall erhielt. Neumann und Richter (56a) konnten ebenfalls eine Wolframmetallabscheidung nur in einer Lösung von Wolframhexachlorid in Glycerin feststellen, die aber sehr bald aufhört und keinerlei Aussichten auf technische Anwendung bietet.

Ein Verfahren, das vielleicht doch einmal praktische Bedeutung erlangen könnte, ist jedoch das von Beckmann (57), demzufolge eine kathodische Abscheidung von Wolfram und eine anodische von Sauerstoff, also eine glatte Elektrolyse, in einem geschmolzenen Gemisch von Wolframsäure und Ätzkalk eintritt. Dabei kann man durch kontinuierliches Nachgeben von Wolfram zu einer sehr ökonomischen Ausbeute der aufgewandten Energie gelangen. Die einzige Schwierigkeit bei diesem Verfahren dürfte in der Wahl des Gefäß- und Anodenmaterials liegen, so daß man zusammenfassend sagen kann, daß man von einer elektrolytischen Herstellung von Wolfram im großen noch weit entfernt ist.

D. Reduktion mit Gasen.

Das Verfahren der Metallherstellung mit Gasen als Reduktionsmittel hat zum einen Teil seine Bedeutung darin, daß man die heißen Gase direkt als Heizquelle für das Reduktionsgut verwenden kann, zum anderen Teil darin, daß man durch Verwendung von Wasserstoff ein nicht nur von Kohle, sondern auch von allen anderen Verunreinigungen freies Wolframpulver erhält, das keiner nachträglichen Raffinierung mehr bedarf und dessen Reinheitsgrad lediglich von dem der als Ausgangsmaterial verwandten Wolframsäure abhängt; dieser aber kann nach den Ausführungen des vorigen Kapitels sehr hoch gesteigert werden.

Einen sehr rationell arbeitenden Ofen hat Mennicke (58) vorgeschlagen, in den ein System aus hochfeuerfesten Rohren ein-

gebaut ist, die mit Wolframsäure beschickt sind und in die reduzierende Gase unter Druck eingeleitet werden. Nach ihrem Austritt werden die vorgewärmten Gase direkt zur Erhitzung des Ofens verwandt, der eine Temperatur von etwa 1200° erreichen muß. Die Badische Soda- und Anilinfabrik (59) reduziert bei einem Druck von 80 Atm. und dafür nur bei 500 bis 600° C, wobei sich nach den Gleichgewichtsbedingungen auch schon Metall bildet. Nach Leiser (60) erhitzt man zunächst mit Ammoniak, so daß die Säure nur bis zu niederen Oxyden anreduziert wird, und dann erst mit Wasserstoff endgültig bis zum Metall, wobei sich das zunächst amorphe Metall in die kristallisierte Modifikation umwandelt. Nach Jones (2) ruht bei der Reduktion mit H_2 die Wolframsäure auf Nickelschiffchen, die zu je zweien wieder in ein größeres Schiffchen gestellt werden. Man erhält nach siebenstündiger Einwirkung von Wasserstoff ein graues kristallinisches Metallpulver. Je nach der Reduktionstemperatur und der Geschwindigkeit des überströmenden Wasserstoffs ergeben sich nach Schwarzkopf (61) Pulver verschiedener Korngröße; bei tieferer Temperatur entsteht feines, schwarzes Metall, bei höherer graues, grobkristallinisches. Die Reduktion geht über die Oxyde W_2O_5 und WO_2, während andere nicht existieren. Um den Wasserstoff schneller mit der Wolframsäure reagieren zu lassen, sind die verschiedensten Ofenanordnungen konstruiert worden, zum Teil in Anlehnung an sonst in der Metallurgie gebräuchliche, z. B. Drehöfen. Bleecker (62) bringt zu demselben Zweck in der Oxydschicht künstliche Kanäle an und bewirkt so durch die Reduktionswärme eine Art innerer Erhitzung, während nach einem Verfahren der Pfanstiehl Company (63) der Wasserstoff für die Reduktion schon dadurch vorgewärmt wird, daß er über ein geheiztes breites Metallband streicht; außerdem wird das feuerfeste Rohr mit einer Nickelbekleidung versehen, um eine Verunreinigung des Wolframs durch die Rohrmasse zu vermeiden.

V. Eigenschaften des Wolframmetalls.

A. Metallurgische Eigenschaften.

Die Versuche, Wolfram zu gießen oder zu schmelzen, haben, soweit technische Verfahren in Betracht kommen, keine größeren Fortschritte gemacht, was angesichts des hohen Schmelzpunktes und mangels eines geeigneten Tiegelmaterials auch nicht weiter zu

verwundern ist. Die Siemens & Halske A. G. (64) hat einen Ofen konstruiert, der aus einem mit Wolframpulver ausgekleideten Tiegel besteht, der oben offen ist und in den ein indifferentes Schutzgas geleitet wird; die zweite Elektrode des Lichtbogens besteht dabei ebenfalls aus Wolfram. Nach dem Verfahren der Société des Brevets Berthet (65) wird Wolframpulver nach und nach auf die Elektrode des Lichtbogens gebracht, wo es verschweißt wird und so eine schichtweise Ablagerung von geschmolzen gewesenem Wolfram erzeugt. Statt der Lichtbogenschmelzung schlägt die Wulfenit Akt.-Ges. (67) die Widerstandserhitzung vor. Der Schmelzofen besteht in einem wagerecht liegenden und außen gekühlten Wolframtiegel, in dessen Längsrichtung der Strom hindurchgeschickt wird. An der offenen Seite des Tiegels wird ein Abflußrohr angebracht, das gegen den Tiegel durch eine Trennungswand abgeschlossen ist. Diese Trennungswand hat einen besonderen Stromkreis und wird durchgeschmolzen, sobald das Metall im Tiegel selbst geschmolzen ist und abgezogen werden soll.

Die Versuche, Wolfram zu gießen, haben insofern heute nur noch ein problematisches Interesse, als Coolidge (68) inzwischen gezeigt hat, daß man auf einem anderen Wege in jedem beliebigen technischen Umfange zu einem verarbeitbaren Wolframmetall gelangen kann, das sich bis zu feinsten Drähten ausziehen läßt. Durch dieses von der General Electric Company zuerst ausgeführte Verfahren wurden alle anderen, Umwege benutzende Vorschläge zur Herstellung von Wolframdrähten für Glühlampenzwecke unwirtschaftlich und damit überflüssig, so daß sie heute nur noch historisches Interesse besitzen. Es sei daher für sie auf die ältere Literatur verwiesen.

Nach dem Coolidgeverfahren wird das stumpfe, durch Reduktion von Wolframsäure gewonnene Wolframpulver zunächst in stählernen Preßformen zu Stäben gepreßt und diese dann durch Stromerhitzung in einer Wasserstoffatmosphäre dicht unter den Schmelzpunkt bis zum Auftreten metallischen Glanzes und Klanges gesintert, so daß sie einem gegossenen Metall äußerlich in jeder Beziehung ähneln. Diese so vorbereiteten Stäbe werden jetzt bei Temperaturen oberhalb 1000° C in einer Maschine mit schnell rotierenden Hämmerbacken bearbeitet, wodurch sie mehr und mehr gelängt werden, und schließlich bei immer tiefer werdenden Temperaturen durch Düsen aus sehr harten Materialien, vorzugsweise Diamant, gezogen. Man erhält so Drähte von beliebiger Länge und großer Festigkeit, die sich so wie Drähte aus anderen Metallen aufwickeln und in jeder Beziehung bequem handhaben lassen. Dieser „duktile“ Wolfram-

draht hat wesentlich zum endgültigen Siege des Wolframs in der Glühlampentechnik beigetragen, schon weil er im Gegensatz zu den früher nach dem Spritzverfahren hergestellten Fäden einen äußerst gleichmäßigen Durchmesser besitzt. Nach Erhitzung auf Temperaturen oberhalb 2000^0 werden duktile Wolframdrähte mit der Zeit wieder spröde und brüchig, ein auf Rekristallisation beruhender Vorgang, der von Jeffries (69) in bezug auf seine Ursachen und Wirkungen eingehend untersucht worden ist. Danach besteht die Rekristallisation in der Entstehung neuer oder dem Wachsen der alten Körner des Drahtes, die während des Ziehens zu dünnen Fasern gelängt worden waren. Man kann die Rekristallisation stark verzögern durch einen Zusatz von Thoroxyd, das man entweder der Säure oder dem Metall in Form von Thornitratlösung hinzufügt. Das daraus beim Glühen entstehende Thoroxyd legt sich mit seinen einzelnen Teilchen zwischen die Wolframfasern und verhindert rein mechanisch die unter Zerfall der Faserstruktur vor sich gehende Entstehung neuer Kristalle oder das Wachsen schon vorhandener auf Kosten ihrer Nachbarn, eine Wirkung, die man durch Anätzen der Drähte in den verschiedenen Stadien mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung gut verfolgen kann. Jeffries stellte auch fest, daß Kornwachstum schon in Wolframstäben auftritt, und zwar liegt die Temperatur beginnender Rekristallisation um so höher, je mehr Thoroxyd dem Wolframpulver zugesetzt ist. Bei einer bestimmten, ebenso abhängigen „Sprossungstemperatur" entstehen in solchen Stäben große, makroskopisch sichtbare Kristalle von mehreren Millimetern Größe. Beim schnellen Erhitzen über diese Temperaturzone hinaus bleibt das übertriebene Kornwachstum aus. Der Einfluß der Bearbeitung ist der, daß mit steigender Deformation die Temperatur der beginnenden Rekristallisation nach unten verschoben wird.

Es sind eine große Reihe anderer Stoffe zur Beeinflussung der Rekristallisation des Wolframs an Stelle von Thoroxyd vorgeschlagen worden, zum Teil neben diesem, zum Teil allein. Um nur einige von ihnen aufzuzählen, verwenden N. V. Philips' Gloeilampenfabriken (70) komplexe Siliko- oder Borowolframsäure oder deren Salze als Ausgangsmaterial für die Reduktion, woraus man dann ein Wolfram mit den entsprechenden Zusätzen erhält, Smithells und die General Electric Company (71) ein nicht reduzierbares Oxyd, z. B. Thoroxyd, zusammen mit einer Alkalimetallverbindung, die Siemens Bros. & Coy Ltd. (72) Thoroxyd und Borsäure, die British Thomson Houston Co. und General Electric Company (73) Mischungen von Wolfram- und Zirkonverbindungen,

denen vor Beendigung der Reduktion eine kleine Menge einer Mischung von Wolframsäure und Kieselsäure zugefügt wird, und denen die British Thomson Houston Company (74) eine Alkaliwolframatlösung, die mit einer Lösung eines Silikats, Tantalats oder Niobats gemischt ist, oder eine Mischung solcher Lösung mit Borsäure oder Borsäure allein zusetzt, die Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H. (75) eine solche von Kieselsäure und einem Alkalimetall, wobei dieser Zusatz eine solche Verdampfungstemperatur hat, daß er bei oder unterhalb der Sinterungstemperatur des Wolframs bei raschem Wachsen der Körner verdampft, nachdem er vorher mit den Verunreinigungen des Wolframs eine Verbindung eingegangen ist, und schließlich Pacz (75a) eine Verbindung von Wolfram und Silicium. Die Wirkung all dieser Zusätze wird im wesentlichen als eine reinigende aufgefaßt, neuerdings neigt allerdings besonders Smithells (76) zu der Ansicht, daß diese direkt einen Einfluß auf die Rekristallisation haben, zum Teil als Kristallkeime wirken und so die endgültige Kristallstruktur des Drahtes in der Lampe beeinflussen sollen.

Andere Zusätze, die von den hier genannten in ihrer Wirkung prinzipiell zu unterscheiden sind, sollen die Verarbeitbarkeit des Wolframs verbessern; zu diesem Zwecke hat z. B. The Westinghouse Metal Filament Lamps Co. Ltd. (78) vorgeschlagen, auf den Stäben vor oder während der Bearbeitung Niederschläge durch Anwendung von Dämpfen von Schwefel, Selen oder Tellur, sowie deren Wasserstoffverbindungen zu erzeugen, Delval und Barbier (77), Aluminiumoxyd oder Braunstein zuzusetzen, die den Kohlenstoff entfernen und die Wolframteilchen dann besser verschweißen sollen. Die Lohmann und Heckmann Metall G. m. b. H. (79) pulvert sogar erst reines Carbid und schmilzt dieses dann unter Zentrifugieren in einer Kohlenstofform zu einem gegossenen Körper zusammen; dieser wird dann abwechselnd einer Temperaturbehandlung und mechanischer Einwirkung unterworfen, bis bei Erreichung der gewünschten Endform Kohlenstoffreiheit eingetreten ist. Ebensowenig wie dieses Verfahren dürfte das von Aoyagi (80) eine Verbesserung bedeuten, der vorschlägt, drei U-förmig zusammengesetzte Wolframstäbe elektrisch so zu erhitzen, daß der unterste wagerechte Balken den Heizstrom kurz vor dem Augenblick unterbricht, wo Schmelzen eintreten würde; dasselbe Ziel, nämlich zu einem möglichst dichten Ausgangsmaterial zu gelangen, will die Fansteel Company (81) durch Erhöhung des Druckes beim Pressen des Wolframpulvers zu Stäben erreichen.

Abschließend kann man sagen, daß bestimmte Zusätze zum Wolfram die Eigenschaften der Drähte in bezug auf ihre Rekristallisation beeinflussen, man aber weder durch Zusätze noch durch Temperatur- oder Kompressionsbehandlung anders als mittels des Coolidgeverfahrens von größeren Einheiten aus zu kalt duktilen Formstücken gelangen kann. Die Erklärung dafür ist eben das von anderen Metallen völlig verschiedene metallurgische Verhalten des Wolframs, das nach Ansicht des Verfassers mit seiner Stellung im periodischen System, die in chemischer Hinsicht noch viel ausgeprägter ist, zusammenhängt.

B. Kristallographische Eigenschaften.

Die Untersuchung der Kristallstruktur von Wolframpulver durch Debye (82) nach dem Debye-Scherrerverfahren mittels Röntgenstrahlen ergab, daß Wolfram ein raumzentriertes kubisches Gitter mit der Kantenlänge des Elementarwürfels von 3,18 A. E. besitzt. Hull (82a) fand später dafür 3,150 Å.-E.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß im Wolframpulver unter Umständen ein gewisser Anteil im sogenannten amorphen Zustande vorhanden ist, trotzdem bisher Untersuchungen an noch so feinen Anteilen stets Kristallstruktur ergeben haben. An Versuchen, wenigstens den kolloiden Anteil zu bestimmen, ist vor allen Dingen das Verfahren von Lottermoser (83) zu erwähnen, der das Pulver zunächst nach der Schlämmethode mit verdünntem Ammoniak peptisiert und das Verhältnis des beim Dekantieren frei schwebend bleibenden Anteils ermittelt. Damit übereinstimmende Werte liefert die Durchleuchtung der Suspension mittels einer Quecksilberbogenlampe und Messung der Intensität der durchgegangenen Strahlung mittels einer lichtempfindlichen Kaliumzelle und eines Spiegelgalvanometers. van Liempt (84) verbesserte dieses Verfahren dadurch, daß er sowohl die Schwächung der Licht- als auch der Wärmestrahlung mittels einer Thermosäule nach Durchgang durch Suspensionen von Pulvern verschiedener Teilchengrößen in Glycerin und Wasser bestimmte und die Absetzungsgeschwindigkeit ebenfalls in Abhängigkeit von der Korngröße und von Zusätzen von Säuren, Basen und Salzen maß.

Das amorphe bzw. kolloide Wolfram hat heute an Bedeutung eingebüßt, da seine Verwendung bei dem Coolidgeverfahren nicht von ausschlaggebender Wichtigkeit ist. Größeres Interesse dagegen hat besonders in wissenschaftlicher Beziehung das entgegengesetzte

Extrem, nämlich große Wolframkristalle, erreicht. Es ist Orbig und Schaller (85) als ersten gelungen, solche größeren Kristalle, sogenannte Einkristalle, in besonders großen Längen herzustellen. Nach diesem in der Technik unter dem Namen Pintschverfahren bekannten Verfahren wird das reduzierte Pulver zunächst mit Tragant, Zuckerlösung oder einem anderen als Bindemittel wirkenden Zusatz durch Kalandern in möglichst feine Verteilung gebracht und dann unter Druck durch Düsen zu weichen, plastischen Fäden gespritzt. Diese werden in einem indifferenten oder reduzierenden Schutzgase durch Stromdurchgang erhitzt und über zwei als Stromzuführungen dienende Kontakte mit einer Geschwindigkeit von etwa 3 m/Std. weggezogen, so daß eine fortlaufende Erhitzung stattfindet. Dabei verdampft das Bindemittel und man erhält einen zusammenhängenden Draht, der sowohl in der Kälte als auch in der Hitze duktil, d. h. biegbar ist, ohne zu zerbrechen. Ätzt man diese Drähte an, so werden die im Querschnitt vorher runden Drähte kantig; in ihrer Länge bestehen sie aus mehrere Dezimeter langen, sich durch Reflexion von Nachbarkristall deutlich abhebenden einzelnen großen Kristallen. Der Sinn dieses auch von Böttger (86) näher beschriebenen Verfahrens beruht darin, daß man die Vorschubgeschwindigkeit so wählt, daß sie stets unterhalb der Wachstumsgeschwindigkeit des zuerst gebildeten Kristallkeimes bleibt, so daß dieser vorwachsen kann, ohne daß sich ein neuer Keim bildet. Die Gitterstruktur dieser Kristalle stimmt, wie Gross und Blassmann (87) festgestellt haben, mit der von Debye gefundenen überein; eine bevorzugte Achsenlage der Kristalle im Verhältnis zur Drahtachse läßt sich nicht feststellen, jedenfalls sind die Streuungen sehr groß. Ungeklärt ist bei dem ganzen Verfahren ein notwendiger Zusatz von 1 bis 2 Proz. Thoroxyd. Gross, Koref und Moers (87a) untersuchten die beim Anätzen schraubenlinienförmig ausgebildeter Wolframkristalle auftretenden Körperformen und fanden die kristallographischen Lösungsgesetze der Kristalle an diesen bestätigt.

Das Pintschverfahren versagt bei Durchmessern, die wenige Zehntel Millimeter übersteigen, weil sich dann mehr Keime im Querschnitt bilden. Es ist aber Koref (89) gelungen, einen Einkristall dadurch zur Vergrößerung seines Durchmessers zu bringen, daß er ein Gemisch aus Wolframhexachlorid und Wasserstoff über den glühenden Draht herüberstreichen läßt und die Glühtemperatur dabei so wählt, daß die Anwachsgeschwindigkeit nicht zu groß wird. Der Draht wächst kantig und zeigt im Querschnitt eine angewachsene Zone, die kristallographisch mit dem ursprünglichen

Kristallkern verwachsen ist. Ähnlich geht van Arkel (90) vor, nur daß er den Wasserstoff hierbei fortläßt und durch Anwendung höherer Temperatur nur die Dissoziationsgeschwindigkeit des Wolframhexachlorids steuert, wobei er zu denselben Ergebnissen gelangt. Dabei befindet sich im Reaktionsraum noch ein zweiter Wolframkörper auf hoher Temperatur, der das frei werdende Chlor bindet.

Als ebenfalls aus der Gasphase abgeschieden muß man Kristalle betrachten, die nach Alterthum (91) durch Erhitzung eines gewöhnlichen gepreßten Wolframstabes in einer mit Wasserdampf möglichst gesättigten Atmosphäre bei Temperaturen dicht unter dem Schmelzpunkt entstehen. Es setzt sich dann eine Art „Rauhreif" von Wolfram an den Kanten des Stabes ab, dessen einzelne Individuen bis zu mehreren Millimetern Länge wachsen können. Das Material dazu stammt aus den schrumpfenden Seitenflächen der Stäbe und gelangt, da der Dampfdruck des Wolframs dafür nicht ausreichen würde, die Erscheinung in trockenem Wasserstoff auch nicht eintritt, an die Kanten auf dem Wege über eine intermediäre Oxydbildung, die dort als an den kälteren Stellen wieder rückgängig gemacht wird.

Zu Kristallen beliebiger Abmessungen gelangte aber Alterthum dadurch, daß er vierkantige Stäbe aus reinem Wolfram in einer Wasserstoffatmosphäre dicht unterhalb des Schmelzpunktes mittels Stromdurchganges erhitzte. Dabei bilden sich neben der Reifung der kleinen Kristalle nach Zeiten, die bei verschiedenen Metallposten zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden schwanken, ein oder mehrere große Kristalle, die nicht weiter zusammenwachsen, ein Resultat, ähnlich wie es schon Jeffries erhalten hatte. Fügt man aber dem Wasserstoff Wasserdampf in steigender Konzentration zu, so nimmt damit die Kristallzahl in den nächsten Stäben desselben Metallpostens bis zu eins herunter ab, und es gelingt auf diese Weise, stabförmige Metalleinkristalle von einer Größe zu züchten, die nur noch durch die Stromheizungsverhältnisse bedingt ist. Man kann dabei die Aufzehrung der kleinen Kristalle durch die oder den zuerst gebildeten großen Keim durch jeweiliges Anätzen deutlich verfolgen. Der Wasserdampf soll hierbei die Wirkung haben, die für das Eintreten des Kristallwachstums notwendige Reduktion der oxydischen Zwischenschichten durch den Wasserstoff so zu verzögern, daß an einer Stelle eine Singularität zur Bildung eines großen Keimes führen kann, ehe durch gleichzeitige Reifung die anderen Körner zu groß geworden sind. Übereinstimmend damit

findet auch in Stickstoff keine Bildung solcher „Makrokristalle“ genannten Individuen statt. Der Vorgang ist letzten Endes als reine Sammelkristallisation aus der grobdispersen Phase heraus aufzufassen, wie sie an gepreßtem Pulver aus Wolfram auch Sauerwald (92) unter Ausschluß jeglicher Deformation beobachtete. Nach Jeffries dagegen muß mindestens eine von den folgenden drei Bedingungen im System erfüllt sein, damit Kornwachstum eintreten kann: entweder Unterschiede in der Korngröße oder ein Spannungsabfall oder ein Temperaturgefälle; letzteres soll in der zwischen der Außenfläche und dem Innern der Stäbe herrschenden Temperaturdifferenz von etwa 150^0 bedingt sein, während der Spannungsabfall in der Inhomogenität der Deformation bearbeiteter Kristallaggregate begründet ist.

Die von Alterthum hergestellten Makrokristalle spalten nach natürlichen Spaltflächen und zeigen dann glänzenden, meistens auch muscheligen Bruch. Beim Anätzen mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung bilden sich die natürlichen Abbauflächen der Kristalle aus, die vorher die Form des gepreßten Ausgangsstabes hatten.

Die Hauptspaltebenen des Wolframs sind nach Gross und Kindt (93) die Würfelflächen. Zum selben Resultat gelangte auch Langmuir (93a), der ferner als Abbauflächen nach dem Ätzen durch Verdampfung oder mittels alkalischer Ferricyankaliumlösung die Rhombendodekaederflächen feststellte.

Mit der Herstellung der Makrokristalle ist auf einem Umwege dasselbe Ziel erreicht, das bei den zahlreichen Gieß- und Schmelzversuchen vor Augen schwebte, nämlich ein möglichst dichtes und reines Metall zu erhalten.

C. Mechanisch-physikalische Eigenschaften.

Die mechanisch-physikalischen Eigenschaften des Wolframs sind weitgehend von dem Zustand des Metalls abhängig, an dem die Untersuchung vorgenommen wird; daher rühren auch die schwankenden älteren Angaben. Dies zeigt sich besonders in der Dichte, die, früher mit 18 bis 19 angegeben, von v. Wartenberg (94) für im Vakuum geschmolzene Kügelchen zwar auch zu etwa 17,6 bis 18,3 gefunden wurde; pulverisierte er aber dieselben Kügelchen, so hatte das Pulver eine Dichte von 19,0 bis 19,2, was nur auf dem Verschwinden von Hohlräumen beruhen konnte. Nach Burger (95) beträgt die mittels Röntgen-

strahlen bestimmte Dichte sämtlicher untersuchter Wolframproben 19,37, so daß alle abweichenden Angaben entweder auf Verunreinigungen oder Hohlraumbildung beruhen sollen. Auch Alterthum (91) gibt für Makrokristalle den Wert 19,0 bis 19,3 an. Nach Fink (96) wächst beim Ziehen die Dichte des vorher noch etwas porösen Materials mit abnehmendem Durchmesser sogar noch über die letzteren Werte hinaus, wofür folgende Tabelle V angegeben sei:

Tabelle V.

Dichte vor dem Ziehen	18,81
„ gezogen auf 3,75 mm Durchmesser	19,3
„ „ „ 0,25 „ „	19,58 bis 19,64
„ „ „ 0,038 „ „	19,86 „ 20,19

Nach späteren Angaben desselben Verfassers (97) hatte ein gezogener Draht sogar die Dichte 21,4.

Die Härte geschmolzen gewesenen Wolframs beträgt nach Weiss (68) 6,5 bis 7,5, je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit, die des gezogenen nach Fink (97) 4,5 bis 8, je nach dem Grad der Bearbeitung.

Die Kompressibilität bestimmten Richards und Bartlett (98) durch Eintauchen in ein Piezometergefäß bei 20° C zu $0{,}28 \cdot 10^{-6}$ bezogen auf 1 Megabar (1 Megabar = 1 Megadyn pro cm² = 2 Proz. weniger als 1 kg/cm²) bis zu Drucken von 500 Megabar. Im Vergleich zu anderen Metallen mit den Kompressibilitäten 0,76 für Kupfer, 2,35 für Blei, 0,47 für Molybdän ist die des Wolframs auffallend gering. Für höhere Drucke bis zu 12000 kg/cm² fand Bridgman (99) in fast genauer Übereinstimmung mit obigem Wert für $\varkappa = \frac{dv}{dp} = 2{,}93 \cdot 10^{-7}$.

Von der elastischen Nachwirkung zeigte v. Wartenberg (100), daß sie nicht bei Einkristalldrähten auftritt, also nur als Verschiebung der Kristallite gegeneinander aufzufassen ist. Daran anschließend, konnte Geiss (101) bestätigen, daß Wolframeinkristalldrähte streng das Hookesche Gesetz befolgen, nach dem die Dehnungen proportional den Belastungen sein müssen.

Der Elastizitätsmodul beträgt an gezogenem Draht nach Fink (97) 42000, nach Schönborn (102) 35370, nach Lax (103) 37900 kg/mm²; für Einkristalldraht gilt nach Schönborn 34920 ± 2400 und nach einmaligem Ausglühen bei 20° 39600 ± 1000 kg/mm², in guter Übereinstimmung damit nach Geiss (104)

40000 ± 1000 kg/mm², worin Wolfram nur noch vom Iridium mit 52900 übertroffen wird. Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Einkristalldrähten kann durch die Formel

$$E_T = E_0 \left(\frac{T_s - T}{T} \right)^b$$

wiedergegeben werden, die des Torsionsmoduls G durch

$$G_T = G_0 \left(\frac{T_s - T}{T} \right)^b.$$

Der Torsionsmodul selbst beträgt 17100 ± 300 kg/mm², für b ist 0,263 und für T_s der Schmelzpunkt einzusetzen. Die Poissonsche Konstante fand ebenfalls Geiss unabhängig von der Temperatur zu 9,17.

Für die Abhängigkeit des Torsionsmoduls von der Temperatur fand Schriever (104a) für einen 10 μ starken gezogenen Draht, daß der Torsionsmodul zunächst bis 1100° abs. nur wenig abnimmt; zwischen 1000 und 2000° erfolgt dann ein rasches Absinken, so daß er bei der letzteren Temperatur nur noch ein Siebentel seines ursprünglichen Wertes beträgt, was natürlich an der stattgefundenen Rekristallisation liegt. Folgende Tabelle zeigt einige von Schriever (104b) gefundene Werte:

T . .	296	1030	1143	1252	1380	1497	1605	1726	1841	1985° abs.
η . .	21,7	21,0	20,5	18,2	16,0	12,3	8,3	6,7	5,5	$3{,}4 \cdot 10^{-11}$ dyn/cm².

Die Zerreißfestigkeit ist naturgemäß weitgehend vom Grad der Bearbeitung abhängig. Fink findet folgende Werte als Funktion des Durchmessers:

Durchmesser	Zerreißfestigkeit
0,125 mm	322 — 343 kg/mm_2
0,07 „	336 — 376 „
0,038 „	385 — 420 „
0,03 „	406 — 427 „

Polanyi (105) fand, daß nach dem Pintschverfahren hergestellte Einkristalle eine Zerreißfestigkeit von 108 kg/mm² aufweisen, die durch Bearbeitung nur bis auf 150 anstieg, so daß auch hier eine wenn auch geringe Verfestigung nachzuweisen ist. Diese geht nach dem Anlassen größtenteils wieder zurück, wie dies übrigens auch bei hartgezogenen Drähten aus kleinkristallinischem Material der Fall ist. Nach den Untersuchungen Gouchers vom Research

Staff der General Electric Company Ltd. (105a), London, erfolgt das Reißen der einzelnen Kristalle so, daß der Kristall einen meißelförmigen Querschnitt zeigt, wobei die Bruchzeit eine Exponentialfunktion der Belastung und der Temperatur ist.

Bei gezogenen Drähten liegen nach Polanyi die Kristalle nur in einer Kristallrichtung geordnet, nämlich mit der Rhombendodekaederebene senkrecht zur Drahtachse, während die übrigen Kristallachsen beliebig gerichtet sind. Zu demselben Ergebnis gelangte fast gleichzeitig Burger (106), der feststellte, daß das Raumgitter beim Ziehen des Drahtes nicht verändert wird, andererseits aber Abweichungen von der einheitlichen Orientierung vorkommen. Die Faserkristalle bestehen, nach der Intensitätsverteilung und Linienverbreiterung zu urteilen, noch aus einer großen Anzahl von Atomen. Auch nach dem Erhitzen sind die rekristallisierten Kristalle zum Teil noch in derselben Lage wie im gezogenen Draht, wenn auch nicht mit derselben Häufigkeit angeordnet.

D. Thermische Eigenschaften.

1. Spezifische Wärme.

Die spezifische Wärme des Wolframs schwankt für Zimmertemperatur nach den Angaben verschiedener Verfasser um den Wert 0,035 gcal/grad, was pro g-Atom etwa 6,4 cal ergibt. Für sehr hohe Temperaturen hat Corbino (107) ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem er aus der Phasenverschiebung der Höchsttemperatur eines mit Wechselstrom geheizten Fadens gegen die Strommaxima des 260periodischen Heizstroms, gemessen durch den vom Faden zu einer in der Lampe angebrachten Anode gehenden Elektronenstrom, die spezifische Wärme des Wolframs bis zu 2000° C konstant fand. Nach derselben Methode gelangten aber Smith und Bigler (108) für Temperaturen zwischen 2485 und 2368° abs. zu 8,8 cal als Mittel von fünf Versuchen, deren Zuverlässigkeit allerdings Gaehr (109) bezweifelt. Etwas niedrigere Werte als Corbino erhielt Worthing (110), die aber noch immer erheblich über dem theoretischen Wert 6,0 für die Atomwärme liegen. Nach einer von Corbino völlig verschiedenen Methode, nämlich durch Messung der zur Erwärmung auf eine bestimmte Temperatur nötigen elektrischen Energie für im Vakuum ausgespannte Drähte unter Berücksichtigung der durch Strahlung eintretenden Verluste, fand v. Pirani (88) für Temperaturen bis zu

1400^0 C den Wert der spezifischen Wärme sich 0,40 cal nähernd. Bei tiefen Temperaturen tritt der nach der Nernstschen Theorie zu erwartende Abfall der spezifischen Wärme ein. Die Messungen Langes (111) an Wolframpulver ergaben folgende Atomwärmen (AW):

T. . .	26,0	32,3	38,8	46,7	54,7	74,4	78,3	84,2	91,1° abs.
AW. .	0,213	0,434	0,750	1,21	1,80	2,87	3,07	3,33	3,60

Daraus berechnete Lange für $\beta \nu$ etwa 310.

Ob durch die Bearbeitung sich der Energiegehalt ändert, untersuchten Koref und Wolff (111a) durch Messung der Auflösungswärmen von gezogenem und rekristallisiertem Draht in alkalischer Ferricyankaliumlösung, ohne einen die Fehlergrenzen übersteigenden Unterschied zu finden. Zu demselben Resultat gelangte van Liempt (111b) durch Messung der Verbrennungswärmen an gezogenem Draht und Metallpulver.

2. Wärmeausdehnung.

Den Koeffizienten der Wärmeausdehnung bestimmte Fink (97) zu $4{,}3 \cdot 10^{-6}$, Beckmann (112) zu $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur; für Temperaturen zwischen 300 und 2700^0 abs. wird die Wärmeausdehnung nach Worthing (113) sehr gut durch die Formel

$$\frac{l - l_0}{l} = 4{,}44 \cdot 10^{-6}(T - 300) + 4{,}5 \cdot 10^{-11}(T - 300)^2 + 2{,}20$$

wiedergegeben.

3. Wärmeleitfähigkeit.

Die Wärmeleitfähigkeit bestimmten Coolidge (114) zu 0,35 cm . grad und Weber zu 9,383 g . cal/cm . grad; bei 1500 und 2500^0 abs. betragen die Werte nach Worthing 0,98 bzw. 1,48 Watt/cm . grad.

4. Schmelzpunkt.

Während die Unsicherheit in den anderen physikalischen Angaben meist auf der Dispersität des Materials beruht, tritt bei der Schmelzpunktsbestimmung noch die Schwierigkeit der Temperaturmessung auf. Den Bestimmungen liegt die aus dem Wien-Planckschen Gesetz folgende Beziehung zwischen ausgehender Energie für eine bestimmte Wellenlänge und der Temperatur des schwarzen Körpers zugrunde. Man mißt an der Oberfläche die sogenannte schwarze Temperatur mittels eines optischen Pyrometers und er-

rechnet daraus die wahre Temperatur T mit Hilfe des für die Wellenlänge des benutzten Farbfilters gültigen Emissionsvermögens. Pirani und Alterthum (115) sowie Henning und Heuse (116) haben das Wolfram selbst zum schwarzen Körper ausgebildet, womit die letztere Umrechnung überflüssig wird und Unsicherheiten, die durch Emissionsvermögensschwankungen infolge Verschiedenheiten der Oberfläche hineinkommen, vermieden werden. Erstere brachten in einem gewöhnlichen Wolframstabe eine feine Bohrung an und letztere eine solche in einer Wolframelektrode einer Wolframbogenlampe. Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen hat Worthing (117) die in den letzten Jahren gemachten Messungen auf die Konstante des Wienschen Gesetzes $c_2 = 1{,}430$ cm grad umgerechnet und die erhaltenen Werte gemittelt, von denen in der Tabelle eine Übersicht gegeben sei:

Beobachter	Jahr	Zustand des Wolframs bei der Helligkeitsmessung	Wellenlänge	T
v. Wartenberg	1907	Geschmolzene Lichtbogenelektrode	0,5869	3362°
Forsythe . .	1911	Elektrisch erhitzter Draht	0,665	3611°
Pirani und Meyer . . .	1912	Draht im Quecksilberlichtbogen erhitzt . .	0,64	3538°
Mendenhall u. Forsythe	1914	Elektrisch erhitzter Draht	0,665	3690° ± 20°
Langmuir . .	1915	Elektrisch erhitzter Draht u. geschmolzene Lichtbogenelektrode	0,665	3636° ± 30°
Worthing . .	1917	Geschmolzene Lichtbogenelektrode	0,665	3690° ± 20°
Luckey . . .	1917	Geschmolzene Lichtbogenelektrode	0,665	3683°
Pirani und Alterthum	1923	Radiales Loch in einem elektrisch erhitzt. Stab	{0,545–0,548 / 0,580–0,591}	3660° ± 60°
Henning und Heuse . . .	1923	Radiales Loch in einer geschmolzenen Lichtbogenelektrode	0,648	3644° ± 50°
			Mittelwert	3668° abs.

Danach kann der Wert von 3668° ± 20° abs. als der heute wahrscheinlichste für den Schmelzpunkt des Wolframs gelten. Eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes von Druck hat Luckey (126) dadurch wahrscheinlich gemacht, daß er die Schmelztemperatur

der Elektroden eines in Stickstoffatmosphäre gebildeten Lichtbogens bestimmte, wobei er folgende Werte erhielt:

Druck	1	8	14	21	28 Atm.
Wahre Schmelztemperatur . . .	3623	3594	3582	3562	3504° abs.

Diese Abweichungen führt Luckey allerdings auf das optische Verhalten des verdichteten Stickstoffs zurück.

5. Druckkurve, Siedepunkt, Chemische Konstante.

Aus dem Verhalten des Wolframs in der Glühlampe weiß man, daß sein Dampfdruck nur eine sehr geringe Größe sein kann. Eine Bestimmung ist deswegen und der hohen Temperatur halber schwierig und von Langmuir (127) dadurch in Angriff genommen worden, daß er die Verdampfungsgeschwindigkeit eines Wolframfadens bei verschiedenen Temperaturen maß und daraus mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die Dampfdruckkurve unter der Annahme berechnete, daß keine auf das feste Metall auftreffenden Moleküle reflektiert. sondern alle kondensiert werden. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wurde sowohl aus der Widerstandszunahme als auch aus der Gewichtsabnahme der vorher abgewogenen Drähte, die Temperatur photometrisch bestimmt.

Absolute Temperatur	Verdampfungsgeschwindigkeit in g (cm² . sec)	Dampfdruck in mm
2000°	114 . 10^{-15}	6,45 . 10^{-12}
2100	1,44 . 10^{-12}	83,2 . 10^{-12}
2200	14,4 . 10^{-12}	849 . 10^{-12}
2300	116,7 . 10^{-12}	7,05 . 10^{-9}
2400	798 . 10^{-12}	49,2 . 10^{-9}
2500	4,67 . 10^{-9}	294 . 10^{-9}
2600	23,6 . 10^{-9}	1,51 . 10^{-6}
2700	106 . 10^{-9}	6,95 . 10^{-6}
2800	429 . 10^{-9}	28,6 . 10^{-6}
2900	1,57 . 10^{-6}	106 . 10^{-6}
3000	5,23 . 10^{-6}	0,000 362
3100	16,3 . 10^{-6}	0,001 14
3200	46,7 . 10^{-6}	0,003 33
3300	126 . 10^{-6}	0,009 10
3400	320 . 10^{-6}	0,023 4
3500	769 . 10^{-6}	0,057 2
(3540)	0,001 07	0,080
(5110)	—	760

Die Temperaturangaben Langmuirs sind nicht in Übereinstimmung mit der heutigen Temperaturskala, sondern auf einen Wolframschmelzpunkt von 3540^0 abs. bezogen. Seine Werte, denen trotzdem schon wegen der Methodik klassische Bedeutung zukommt, sind in der Tabelle auf voriger Seite wiedergegeben.

Für die Verdampfungswärme pro Mol ergibt sich daraus die Gleichung: $\lambda = (217800 - 1{,}8\ T)$ cal. Winternitz (129) bestätigte diese Rechnungen durch Anwendung der Nernstschen Näherungsformel, van Liempt (130) formulierte sie auf Grund der Clausius-Clapeyronschen Gleichung. Lange (128) rechnete die Messungen Langmuirs auf den heute gültigen Wolframschmelzpunkt um und erhielt dann für die Chemische Konstante des Wolframs den Wert $C = 3{,}68 \pm 0{,}77$, den Simon (132) mit den chemischen Konstanten anderer Elemente verglich. Fonda (131) untersuchte den Einfluß der Korngröße und des Drahtdurchmessers auf die Verdampfungsgeschwindigkeit nach der Langmuirschen Methode.

E. Elektrische Eigenschaften.

1. Das elektrische Leitvermögen

hängt naturgemäß von der Dispersität und Reinheit des untersuchten Materials ab. Für einen aus Pulver gepreßten Stab fand Ruff (133) nach dem Glühen auf 2600^0C für Temperaturen zwischen 1200 und 2940^0 für den Widerstand bei 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt die Beziehung

$$w = 0{,}5487 + 0{,}0005147\ (t - 1200) + 0{,}0_62\ (t - 1200)^2.$$

Für gezogenen Draht beträgt der Widerstand für einen Würfel von 1 cm Kantenlänge nach Fink (134) und Coolidge (135) bei 25^0 $6{,}2 \cdot 10^{-6}$ Ohm, nach dem Ausglühen $5 \cdot 10^{-6}$ Ohm, der Temperaturkoeffizient zwischen 0^0 und 70^0 0,51 Proz. pro Grad. Nach Weber (136) ist der Widerstand bei 0^0 $4{,}9 \cdot 10^{-6}$ Ohm, der Temperaturkoeffizient zwischen 0^0 und 23^0 0,46 Proz.

Das Verhältnis der Widerstände bei hohen Temperaturen zu denjenigen bei Zimmertemperatur bestimmte Pirani (137) für gespritzte und gezogene Drähte, für die es ungefähr gleich war. Das Verhältnis r_t/r_{20} beträgt danach für

$t =$	− 180	0	100	200	300	400	500	600^0 C
$r_t/r_{20} =$	0,175	0,915	1,33	1,77	2,23	2,7	3,2	3,75
$t =$	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400C^0
$r_t/r_{20} =$	4,3	4,87	5,45	6,0	6,65	7,15	7,80	8,45
$t =$		1500	1600	1700	1800	1900	2000^0 C	
$r_t/r_{20} =$		9,18	9,88	10,57	11,3	12,0	12,7	

Corbino (138) berechnete aus diesen Messungen den „wahren" Temperaturkoeffizienten des Widerstandes von Wolfram

$$w = \frac{1}{r_t} \cdot \frac{dr}{dt}$$

für t =	800	1050	1250	1450	1800	1850°
$w \cdot 10^2$ =	0,124	0,094	0,081	0,067	0,075	0,076

Somerville (139) bestimmte das Widerstandsverhältnis bei 1000° gegen 0° zu 6,9 und fand ferner für den Wert von

$$\beta = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{dr}{dt}$$

bei t =	25	50	100	200	400	500	600	700	800	900	1000°
$\beta \cdot 10^2$ =	0,46	0,48	0,50	0,54	0,56	0,57	0,57	0,57	0,61	0,75	0,89

Die neuesten Messungen derselben Größen an ausgeglühten Drähten stammen von Holborn (140):

bei t =	− 192	− 78	+ 100	+ 200	+ 300	+ 400°
r_t/r_0 =	0,156	0,652	1,465	1,957	2,479	3,026
t =	− 135	− 39	+ 50	+ 150	+ 250	+ 350°
$\beta \cdot 10^2$ =	0,435	0,445	0,465	0,493	0,536	0,547

Worthing und Forsythe (187) bestimmten für das Widerstandsverhältnis bei hoher Temperatur R zu Zimmertemperatur R_0

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,2}.$$

Aus den eingangs angeführten Messungen Ruffs im Vergleich zu denen von Fink und Coolidge geht der Einfluß des Bearbeitungszustandes auf den Kaltwiderstand hervor. Sehr anschaulich zeigen dies die Messungen von Geiss und van Liempt (141), die die Änderung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes eines Fadens von 1 cm² Querschnitt zu $482 \cdot 10^{-5}$ bestimmten und beim Herunterhämmern und Ziehen auf kleine Durchmesser folgende Werte fanden:

Durchmesser =	0,00202	0,00168	0,00137	0,00124	0,00099 cm
$\frac{dr}{dt} \cdot 10^5$ =	396	349	321	316	290 Ohm

Die Veränderung des Widerstandes durch allseits gleichen Druck bestimmte Beckmann (142) bis zu 1680 Atm. und Bridgman (143) bis 12000 kg/cm². Letzterer fand bis zu diesem höchsten Druck bei Zimmertemperatur einen negativen Druckkoeffizienten des Widerstandes.

Die Frage des Einflusses von chemischen Verunreinigungen hat Fink (144) dadurch untersucht, daß er Gemische aus unter sich gleich großen Körnern von Wolfram einerseits und Thoroxyd andererseits in verschiedenen Mengenverhältnissen mischte und in aus diesen Mischungen gepreßten Stäben den Widerstand bestimmte. Dabei fand er, daß mit steigendem Wolframgehalt der Widerstand abnahm. Péchem (145) fand an drei mit Spuren von Eisen verunreinigten Wolframdrähten für

$$w_t = 5{,}30\,(1 + 0{,}0054\,t + 0{,}0_4195\,t^2),$$
$$w_t = 5{,}41\,(1 + 0{,}0037\,t + 0{,}0_41\,t^2),$$
$$w_t = 5{,}31\,(1 + 0{,}0048\,t + 0{,}015\,t^2),$$

wobei der Eisengehalt von oben nach unten zunahm. Daraus ersieht man, daß der Temperaturkoeffizient um so größer ist, je geringer der Gehalt an Eisen ist.

2. Thermoelektrische Effekte.

Die Thermokraft gegen Kupfer und Molybdän ist bekannt. Die erstere wurde von Coblentz (146) gemessen und kurvenmäßig dargestellt, wobei sich ein Maximum von + 22 Mikrovolt bei 40° ergab. Nach Péchem (145) gilt für dasselbe System, aber mit Wolfram von verschiedenem Reinheitsgrad folgende Formel nebst den dazugehörigen Umkehrpunkten für die Thermokraft $\frac{dE}{dt}$:

	Umkehr
$0{,}0336\,t - 0{,}651$	39,0°
$0{,}0339\,t - 1{,}120$	69,5°
$0{,}0358\,t - 1{,}249$	66,0°

Für Wolfram-Molybdän fand Northrup (147) zwischen 0° und 1000° eine bis auf 4 Proz. genaue Beziehung von der Form

$$E = 4{,}61\,t - 0{,}00436\,t^2 \text{ Mikrovolt},$$

nach der bei 530° ein Maximum liegt. Fink (148) berichtet, daß die Maximalspannung bei 540° mit 12,5 Mikrovolt liegt, worauf Abfall bis auf 0 bei 1300° und dann ein Negativwerden eintritt, d. h. ein Strom vom Molybdän zum Wolfram.

3. Der Benedickseffekt

ist von seinem Entdecker (149) an Wolfram beobachtet worden. Dabei ergab sich eine Thermokraft von über 19 Mikrovolt, wenn

zwei kreuzweise übereinandergelegte 0,22 mm starke Wolframfäden mittels einer Mikroflamme auf 900° erhitzt werden.

4. Der Thomsoneffekt

wurde von Worthing (150) untersucht, der bei Stromdurchgang in der Richtung Kalt—Warm für die in einem Leiterstück entwickelte Energie $A = -\sigma \cdot I \cdot \frac{dT}{dl}$ für σ folgende Werte fand:

T =	1500	1600	1800	2000	2200° abs.
σ =	−10	−11	−16	−28	−35 Mikrovolt pro Grad

5. Elektronenemission.

Die von glühenden Wolframdrähten ausgehenden Elektronen, die sogenannten Thermionen, sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, z. B. von Richardson (151), Langmuir (152), Hüttemann (153). Smith (154) bestätigte die Gültigkeit der von Richardson aufgestellten Emissionsformel über das Temperaturgebiet zwischen 1050 und 2300° abs. und führte Abweichungen davon auf Veränderungen der Drahtoberfläche etwa durch Oxydation zurück. Jones (155) fand, daß die Energieverteilung mit dem Maxwellschen Verteilungssatz übereinstimmte, und Dushman (156) untersuchte ebenfalls die Abhängigkeit von der Temperatur. Dushman und Ewald (156a) bestimmten die Konstante b_0 in der Gleichung des Elektronenstromes

$$log\, I = 1{,}7792 + 2\, log\, T - \frac{b_0}{2{,}303\, T}$$

zu 52600 und haben die Werte für den Zusammenhang zwischen Elektronenemission pro Watt, Energieverbrauch pro Oberflächeneinheit und Temperatur in übersichtlichen graphischen Rechentafeln zusammengefaßt. Congdon (156b) stellte eine Abhängigkeit der Elektronenemission von der Art und dem Druck des umgebenden Gases fest, und zwar ist im Wasserstoff im Gegensatz zu Argon, bei dem die Energieverteilung der Elektronen unabhängig vom Druck befriedigend maxwellsch verteilt ist, bei geringen Drucken eine erhebliche Erhöhung der mittleren kinetischen Energie festzustellen.

Bei der Untersuchung der photoelektrischen Emission fand Hagenow (157) die langwellige Adsorptionsgrenze bei 2200 A.-E. entsprechend einer Ablösearbeit für ein Elektron von etwa 6 Volt, dagegen bei glühenden Drähten, also bei gleichzeitiger Thermionenemission, nur 4,5 Volt.

F. Magnetische Eigenschaften.

Der Koeffizient der paramagnetischen Suszeptibilität beträgt nach Honda (158) bei Temperaturen von 18 bis 1100^0 $k = 0{,}33 \cdot 10^{-6}$, nach Owen (159) bei 18^0 $0{,}252 \cdot 10^{-6}$ für reinstes, eisenfreies Material. Es werden jedoch auch von diesen stark abweichende Werte angegeben.

G. Optische Eigenschaften.

Die optischen Eigenschaften des Wolframs im sichtbaren Gebiet sind wegen seiner Verwendung als Temperaturstrahler von besonderer Bedeutung. Im Zusammenhang damit steht ihr Einfluß auf die Bestimmung des Schmelzpunktes des Wolframs.

1. Den Brechungsindex

bestimmte von Wartenberg (160) nach der Spiegelmethode zu 2,76.

2. Emission und Reflexion.

Die ältesten Messungen des Emissionsvermögens E *) stammen von von Wartenberg, Pirani (161), Pirani und Meyer (162) und Littleton (163); für einen großen Wellenlängenbereich fand Coblentz (164) folgende Werte:

λ =	0,4	0,46	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	2,0 μ
E =	0,530	0,518	0,507	0,487	0,460	0,437	0,377	0,318	0,262	0,220	0,154
λ =	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10	12 μ
E =	0,100	0,095	0,080	0,072	0,060	0,054	0,049	0,044	0,045	0,045	0,037

Diese Werte sind bei Zimmertemperatur gemessen, ebenso ein von Coblentz und Emerson (165) stammender von 0,465 bei 0,650 μ und von Coblentz (166) 0,48. Bei Metallen ist im allgemeinen nach Henning (167) das Emissionsvermögen für den Bereich der sichtbaren Wellenlängen unabhängig von der Temperatur, d. h. im Glühzustande dasselbe wie bei Zimmertemperatur, bei Wolfram ist dies jedoch nicht ganz sicher. Langmuir (168) fand denn auch bei Temperaturen zwischen 1400 und 2000^0 abs. die Werte 0,46 für $\lambda = 0{,}667\ \mu$ und 0,48 für $\lambda = 0{,}537\ \mu$ und Henning und Heuse (169) 0,489 für $\lambda = 0{,}647$ und 0,488 für $\lambda = 0{,}536\ \mu$ unabhängig von der Temperatur. Demgegenüber stehen die Messungen Worthings (170),

---

*) Sämtliche Angaben des Abschnittes 2 sind hier der Übersichtlichkeit wegen auf das Emissionsvermögen E umgerechnet, das mit dem Reflexionsvermögen R durch die Beziehung $E = 1 - R$ verbunden ist.

Shackelfords (171) für ein kleines Temperaturgebiet innerhalb des sichtbaren Spektrums, Hulburts (172) im langwelligen Ultraviolett und Weniger und Pfunds (173) im kurzwelligen Ultrarotgebiet, die alle eine Abhängigkeit von der Temperatur feststellen konnten. Worthing verglich die Helligkeit einer Strahlungsquelle, die direkt pyrometrisch gemessen wurde, mit der ihres an einem polierten Wolframband gespiegelten Bildes bei 300 und 1330⁰ und fand folgende Werte:

	$\lambda = 0{,}665\,\mu$		$\lambda = 0{,}467\,\mu$	
	300⁰ abs.	1330⁰ abs.	300⁰ abs.	1330⁰ abs.
E . . .	0,465	0,453	0,507	0,497

Unter Benutzung des Wertes 1,435 cm . grad für die Konstante c_2 des Wien-Planckschen Gesetzes berechnete er die Werte des Emissionsvermögens $e_{0,665}$ für die Wellenlänge 0,665 μ und daraus die Differenz der wahren und schwarzen Temperatur $T - S$ des Wolframs, aus denen sich ein, wenn auch nicht starkes Abnehmen des spektralen Emissionsvermögens mit steigender Temperatur ergibt. Nach den Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (174) beträgt das Emissionsvermögen im Rot 0,45, im Grün 0,47.

Für geschmolzenes Wolfram gibt Langmuir (168) den Wert 0,42 an gegen 0,46 an festem, während Worthing (176) keinen Unterschied des Emissionsvermögens in beiden Aggregatzuständen beobachtet hat.

3. Helligkeit und Temperaturskala.

Für die Helligkeit H (internationale Kerzen pro cm²) gilt nach Langmuir (175) folgende Beziehung zur Temperatur:

$$T = \frac{1123^0}{7{,}029 - \log H}.$$

Da die Helligkeit eines im Vakuum glühenden Drahtes in einer bestimmten Beziehung zu der aufgewandten Energie, also zum Wattverbrauch W, steht, so läßt sich auf Grund dieser Beziehung eine einfache Temperaturskala aufstellen. Paterson und Dudding (177) formulierten diese: $\log W = a + b \,.\, \log T^*$, wobei T^* die Farbtemperatur des Körpers bedeutet, die gleich derjenigen Temperatur eines schwarzen Körpers ist, bei der dieser für zwei Wellenlängen das gleiche Intensitätsverhältnis besitzt wie der zu

untersuchende Strahler. *a* und *b* sind dann Konstanten und T^* liegt der wahren Temperatur des Körpers näher und ist außerdem höher als die schwarze Temperatur. Hyde, Cady und Forsythe (178) benutzten ebenfalls die Farbtemperatur als Skala, und Hyde (179) gab eine tabellarische Übersicht der jetzt in Amerika gebrauchten Konstanten für die Beziehung zwischen Temperaturskala und Strahlung des Wolframs.

Lax und Pirani (180) untersuchten die Zusammenhänge zwischen W/mm²*), HK_0/mm²**), W/HK_0, schwarzer Temperatur und wahrer Temperatur an besonders konstruierten Wolframfadenlampen in Rot und Grün und verglichen sie mit den früheren Ergebnissen anderer Forscher. In der Tabelle sind die von ihnen selbst gemessenen Werte angegeben:

1	2	3	4		5	6	7	
T abs.	Schwarze Temperatur		W/HK		W/mm²	HK_0/mm²	Schwarzer Körper HK_0/mm²	6/7
	$\lambda = 6{,}50 \cdot 10^{-5}$ cm A = 0,45	$\lambda = 5{,}47 \cdot 10^{-5}$ cm A = 0,47	korrig.	unkorrig.				
1900	1778	1801	6,15	7,2	0,178	0,0289	0,061	0,474
1950	1821	1846	4,95	5,9	0,203	0,0409	0,0865	0,473
2000	1864	1890	4,20	4,88	0,228	0,0543	0,116	0,468
2050	1907	1935	3,57	4,10	0,257	0,0720	0,154	0,467
2100	1950	1980	3,04	3,44	0,286	0,0941	0,202	0,466
2150	1994	2024	2,60	2,88	0,320	0,1231	0,265	0,464
2200	2037	2068	2,23	2,45	0,355	0,1590	0,352	0,452
2250	2080	2118	1,91	2,07	0,394	0,206	0,451	0,457
2300	2123	2156	1,64	1,78	0,440	0,268	0,584	0,459
2350	2165	2200	1,41	1,52	0,485	0,344	0,735	0,468
2400	2207	2244	1,23	1,32	0,535	0,435	0,918	0,474
2450	2250	2288	1,10	1,18	0,590	0,536	1,12	0,478
2500	2292	2332	1,00	1,07	0,658	0,658	1,37	0,480

Als Temperaturmaß sind Wolframfäden nach Lax und Pirani ohne weiteres jedoch nicht zu verwenden, da das Absorptionsvermögen stark von der Oberflächenbeschaffenheit und der Korngröße der verwandten Drähte abhängt.

Die Beziehung zwischen der Gesamtstrahlung E in Watt/cm² und Temperatur zur Festlegung der Temperaturskala zu be-

*) W = Watt.
**) HK_0 = Hefnerkerze, sphärisch gemessen.

nutzen, schlagen Worthing und Forsythe (187) vor. Danach gilt:

$$log\, E = 3{,}680\,(log\, T - 3{,}3) - \frac{1040}{T} + 1{,}900.$$

Wie man sieht, besteht hinsichtlich der Frage nach einer endgültigen Temperaturskala des Wolframs zwar ziemlich weitgehende, aber noch keine vollständige Übereinstimmung.

4. Spektrum des Wolframs.

Das Bogenspektrum des Wolframs untersuchten Kiers und Meggers (188) durch Aufnahme und Ausmessung eines zwischen Wolframstangen übergehenden Lichtbogens mittels eines Konkavgitters in der ersten Ordnung. Sie fanden zwischen 5500 und 9200 Å.-E. 478 Linien, die fast alle sehr schwach waren, wobei durch ein überdeckendes kontinuierliches Spektrum die Messungen sehr behindert wurden.

Der Bereich des Bogenspektrums zwischen 2250 und 6733 Å.-E. wurde von Belke (189) ausgemessen, der aus den gefundenen Werten keine Gesetzmäßigkeit errechnen konnte.

Für den Bereich von 400 bis 300 $\mu\mu$ fand Luckiesh (189a) ein fast kontinuierliches Spektrum, während jenseits 300 $\mu\mu$ bis zu 200 $\mu\mu$ bei hoher Belastung des Lichtbogens dicht gelagerte Linien auftreten.

Die photographische Wirksamkeit der von einer Glühlampe ausgesandten Strahlung bestimmten Luckiesh, Holladay und Taylor (189b) in Abhängigkeit von der Glühtemperatur und dem Durchgang durch verschiedene Glassorten.

Die Röntgenserien, und zwar die L- und K-Serien sind von vielen Seiten eingehend untersucht worden, von denen hier die Messungen Siegbahns (190) wiedergegeben seien:

L-Serie für	l	α_2	α_1	η	β_4	β_1	β_3	β_2
	1,6751	1,4845	1,4735	1,4177	1,2987	1,2792	1,2600	1,2419
		β_5	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4		
		1,2031	1,0955	1,0658	1,0597	1,0205 Å. E.		
K-Serie für	α_2	α_1	β_1	β_2				
	0,2135	0,2089	0,1844	0,1794 Å.-E.				

Hoyt (191) bestimmte die Intensität der Strahlen der L-Serie und klassifizierte sie. Aus den Spektralserien der L-Serie berechnet sich nach der Moseleyschen Formel für die Ordnungszahl der

Wert 74 entsprechend der Stellung des Wolframs zu seinen beiden Nachbarn im periodischen System.

Bazzoni und Chu (191a) fanden, daß die Elektronen der äußeren Quantenbahnen in der O-Schale fester als in der N-Schale gebunden sind.

H. Diffusionsvermögen, Gaseinschlüsse.

Für die Diffusion von Thorium in Wolfram bei Temperaturen zwischen 1900 und 2500° abs. stellten Dushman und Langmuir (192) auf Grund ihrer Messungen eine Formel auf, aus der sich auch der Temperaturkoeffizient der Diffusionsgeschwindigkeit ergibt.

Sieverts und Bergner (192a) bestimmten die Löslichkeit von Stickstoff und Wasserstoff in Wolframpulver und fanden bis zu 1500° keine Absorption von Stickstoff, dagegen eine wenn auch sehr geringe Löslichkeit für Wasserstoff und wahrscheinlich auch für Kohlenoxyd. Die Okklusion von Gasen in Drähten untersuchte Hamburger (193) dadurch, daß er im Hochvakuum Drahtspiralen bei bestimmten Temperaturen glühte und die ausgetretene Gasmenge bestimmte. Bei kathodischer Beladung nimmt nach Thiel und Hammerschmidt (66) Wolframdraht das 13fache seines Volumens an Wasserstoff auf, bei Zimmertemperatur gemessen.

Nach den Anschauungen von Goetz (194) soll das Fortschleudern von Wolfram bei hohen Temperaturen dadurch zustandekommen, daß die zwischen den Kristallen liegende Substanz Gase eingeschlossen hält, die explosionsartig entweichen.

I. Chemische Eigenschaften.

Das Atomgewicht des Wolframs ist nach dem Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission von 1919 zu 184.0 festgestellt.

Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Wolfram, seinen Oxyden und Wasserstoff bestimmte Chaudron (195) zwischen 700 und 1030° C. Durch die Untersuchungen Wöhlers (196) und seiner Mitarbeiter ist die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $\frac{1}{2}W + H_2O = \frac{1}{2}WO_2 + H_2$ festgelegt worden; Wöhler und Günther (196) stellten für $k = \frac{p\,H_2O}{p\,H_2}$ die Beziehung auf:

$$\log k = \frac{1904}{T} + 1{,}554,$$

woraus sich die Gleichgewichtsverhältnisse für alle Temperaturen ergeben. Bei 950° findet unterhalb einer Wasserdampfkonzentration von 50 Proz. noch keine Oxydation des Wolframs statt.

Das Auffinden chemischer Lösungsmittel für Wolfram in der Kälte ist für seine Metallographie deshalb besonders wichtig, weil sich mit ihrer Hilfe durch schwaches Anätzen kompakter Metallstücke die gegenseitigen Abgrenzungen der Kristalle an dem Wechsel der Reflexion der Kristallflächen feststellen lassen. An solchen Mitteln sind Wasserstoffsuperoxyd, Flußsalpetersäure und alkalische Ferricyankaliumlösung bekannt geworden.

Ebenfalls bei Zimmertemperatur, aber unvergleichlich schneller, greift freies Fluor an, das für den obigen Zweck natürlich nicht brauchbar ist.

Wasserfreies Ätzalkali greift nach Le Banc und Weyl (197) bei 660° auch ohne andere Oxydationsmittel, nämlich schon im Stickstoffstrom unter Bildung von Wasserstoff, metallischem Kalium und Kaliumwolframat nach der Bruttogleichung

$$W + 4\,KOH = K_2WO_4 + 2\,H_2 + 2\,K$$

an.

Natürlich hängt auch die Geschwindigkeit des chemischen Angriffs weitgehend von dem Dispersitätsgrad des Materials ab. Der gezogene Draht ist allgemein bedeutend weniger angreifbar als das gepulverte Metall.

Das chemische Verhalten bei Temperaturen oberhalb 1000° und Niederdrucken ist von Langmuir (198) eingehend untersucht worden. Dabei fand er, daß sich mit Sauerstoff bei 1200° abs. gelbes Oxyd bildet, das sofort verdampft. Aus der Proportionalität von Reaktionsgeschwindigkeit und Gasdruck hält Langmuir eine monomolekulare Reaktion für wahrscheinlich vorliegend. Chlor bildet unter gleichen Verhältnissen die höchste Chlorierungsstufe, nämlich WCl_6 Auch Stickstoff greift bei höheren Temperaturen an; doch faßt Langmuir diese nur sehr langsam vor sich gehende Einwirkung als eine solche lediglich auf Wolframdampf auf, da ihre Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Gasdruck ist, und schließt aus einem Vergleich der von den beiden Komponenten verschwundenen Mengen auf eine Verbindung WN_2. Auf die Bildung derselben Verbindung schloß Campbell (199) aus dem Verschwinden von Stickstoff bei der elektrischen Entladung unter Zerstörung des Fadens und dem Auftreten eines schwarzen Niederschlags. Da unter gleichen Umständen auch Kohlenoxyd verschwand, halten Campbell

und Hyde (200) die Bildung von WOC für ebenfalls möglich. Andrews und Dushman (201) stellten eine Reihe von Wolframcarbiden durch Einwirkung von Naphthalindampf auf glühende Wolframfäden bei niedrigen Drucken her. Eine Kohlenstoffaufnahme findet von 1500^0 abs. an unter Zersetzung des Naphthalins statt. Der Kohlenstoff wird oberhalb 2000^0 bedeutend schneller vom Wolfram aufgenommen. Durch Messung der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur konnte dabei das Auftreten der Carbide W_2C und WC_2 festgestellt werden.

Interessant, wenn auch streng genommen nicht hierher gehörig, ist auch die Einwirkung glühender Wolframfäden auf die Dissoziation von Gasmolekülen, nicht hierhergehörig deshalb, weil es sich nur um eine Temperaturwirkung und nicht um eine spezifisch-chemische des Wolframs handelt.

Mackay (202) fand, daß Wasserstoff an glühendem Wolfram in Atome zerlegt wird. Daraus, daß Chlor in der Kälte einen Wolframbeschlag angreift, wenn es an einem glühenden Wolframdraht vorbeigestrichen ist, schließt Langmuir vielleicht auf eine analoge, natürlich ebenfalls rein thermische Dissoziation der Chlormoleküle, findet aber für Sauerstoff höchstens schwache Anzeichen dafür.

K. Elektrochemisches Verhalten.

Das elektrochemische Verhalten des Wolframs ist stark von seiner Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Es kann je nachdem alle Zustände von aktiv bis passiv annehmen. Muthmann und Fraunberger (202) stellten fest, daß durch Abschmirgeln eine Aktivierung bis zu $-0{,}58$ V gegen n-KCl-Lösung zu erreichen ist. Passivierend wirken Oxydationsmittel, wie Chrom- und Salpetersäure sowie Mineralsäuren bis zu einem Höchstpassivpotential von $+0{,}88$ V, während an der Luft Zwischenpotentiale von $+0{,}350 - 0{,}03$ V auftreten. Allgemein verhält sich kompaktes, z. B. geschmolzenes Material, viel passiver als aus Pulver zusammengesintertes. Nach Le Blanc und Byers (203) geht Wolfram in Mineralsäuren selbst bei höheren Temperaturen elektrolytisch nicht in Lösung, nur in Phosphorsäure oder Phosphatlösung unter Komplexbildung als sechswertiges Radikal, ebenso in Oxalsäure. Andere elektrolytische Lösungsmittel sind Kaliumhydroxyd und Schwefelammonlösung bei geringer Stromdichte, während bei höherer die Passivität zunimmt.

Das elektrolytische Normalpotential W : W··· bestimmten Fischer und Roderburg (56) deshalb auf Umwegen zu + 0,61 Volt, ein Wert, der aber nach den Messungen Muthmanns und Fraunbergers gerade in der Nähe des dem passiven Wolfram zugehörigen liegt.

Nach einer gewissen Zeit des Stromdurchgangs „sperren" Wolframelektroden. Katalinic (204) beobachtete mit Mineralsäuren, Natronlauge oder -carbonat als Elektrolyten an der Anode einen Überzug von einer oxydischen Schicht; bei über 60 Volt Spannung trat dann eine grüne Glimmerscheinung auf, gleichzeitig erfolgte das Auftreten von WO_3 an der Anode, so daß die Glimmerscheinung die Bildung von WO_3 aus niederen Oxyden und Sauerstoff begleitet.

Mann und Halvorsen (204a) versuchten Wolfram auf Eisen galvanisch niederzuschlagen, und erhielten in der Tat unter Verwendung von Lithiumchlorid als Elektrolyt und Wolframanoden Überzüge aus Wolfram. Näheres über diese Versuche, die erst allerjüngsten Datums sind, ist bisher nicht bekannt.

L. Eigenschaften des Atomkerns.

Von radioaktiven Eigenschaften des Wolframs ist nichts bekannt. Dagegen wollen Wendt und Irion (205) Wolfram durch Erhitzung auf sehr hohe Temperaturen unter Entstehung von Helium zerschlagen haben. Dieses wurde dadurch nachgewiesen, daß nach dem Explodierenlassen eines im äußersten Vakuum befindlichen dünnen Wolframdrahtes mittels 30000 Volt in der Röhre deutlich die gelbe Heliumlinie zu sehen war, außerdem dadurch, daß bei dem gleichen Vorgang in Kohlensäure etwa 1,01 cm^3 in Kalilauge nicht absorbierbares Gas entstand = $1/4$ der Menge, die bei vollständiger Überführung der angewandten Menge Wolfram in He zu erwarten gewesen wäre. Smith (206) konnte bei Wiederholung dieser Versuche allerdings kein Helium nachweisen.

VI. Verwendung des Wolframs.

Die neueren Verwendungsgebiete des Wolframs sind durch zwei seiner Eigenschaften besonders bedingt, nämlich geringe Verdampfung bei hohem Schmelzpunkt und seine härtende Wirkung als Zusatz zu anderen Metallen, Eigenschaften, in denen es von

keinem anderen chemischen Element außer zum Teil von Kohlenstoff erreicht wird. Da es diese Eigenschaften in einigen seiner Verbindungen beibehält, so haben auch einige von diesen eine nicht unerhebliche Bedeutung erlangt. Wegen der an Stahldraht heranreichenden Festigkeitseigenschaften des Wolframdrahts und der Härte gesinterter Wolframkörper haben auch diese beiden Formen des Wolframs Verwendung gefunden.

A. Verwendung von metallischem Wolfram.

1. als Leuchtkörper:

a) in der Metalldrahtlampe. Die Bedeutung des Wolframs für die Metalldrahtlampe und ihre Entwicklung ist aus der Literatur so bekannt, daß hier auf eine besondere Darstellung verzichtet werden kann; ebenso die Einzelheiten der Herstellung von Wolframdrähten nach dem Hämmer- und Ziehverfahren, nach dem heute ausschließlich gearbeitet wird, dessen metallurgische Bedeutung an anderer Stelle (S. 23) dieses Buches beleuchtet worden ist. Wolframdraht bildet den Leuchtkörper sowohl der Vakuumlampe wie auch der von Langmuir und Orange (207) [s. auch D. R.-P. 290932 (208)] erfundenen stickstoffgefüllten Lampe. Die Gasfüllung ermöglicht, daß die Lampe bei höherer Temperatur, also entsprechend dem Wienschen Verschiebungsgesetz mit größerer Ausbeute an sichtbarem Licht gebrannt werden kann, ohne daß die Verdampfung des Wolframs ein ohne Gasfüllung allzu früh eintretendes Durchbrennen des Drahtes verursacht. Zur Vermeidung von Energieverlusten durch Ableitung im Füllgase muß der Leuchtkörper dabei auf ein möglichst kleines Volumen gebracht werden, z. B. in Form einer Schraube, da die Wärmeableitung proportional der Oberfläche ist. Koref (209) hat vorgeschlagen, den Leuchtkörper in Schlauchform auszubilden, wodurch die Oberfläche noch mehr verringert wird.

b) in der Bogenlampe. Die Wolframbogenlampe hat ihre Bedeutung für die verschiedensten optischen Apparate, wo es auf eine gleichmäßige punktförmige Lichtquelle von großer Flächenhelligkeit ankommt. Sie ist der Kohlebogenlampe an Sauberkeit des Arbeitens, bequemer Bedienung und Konstanz der Lichtstärke überlegen. Ihre Entwicklung ist aber infolge der überragenden Bedeutung der Metallfadenglühlampe etwas vernachlässigt und erst in allerletzter Zeit weiter gefördert worden. Wolfram als Elektrodenmaterial für Bogenlampen ist nach Skaupy (210) zuerst von

Whitney (211) beschrieben worden, die wesentlichen Merkmale der Wolframbogenlampe aber erst 1910 von Michotte (212). An Wolframbogenlampen sind inzwischen verschiedene Produkte auf den Markt gekommen, die sich in der Hauptsache in der Anordnung der Hilfselektroden und des Zündungsmechanismus unterscheiden. Ein Fabrikat der Edison Swan Co. Ltd. ist die Pointolitelampe (213), die mit Stickstoff von 150 mm Druck gefüllt ist und mit Ionisationszündung arbeitet. Bei der von N. V. Philips' Gloeilampenfabriken (214) herausgebrachten Type besteht die Gasfüllung aus Neon von mehr als ½ Atmosphäre Druck, die Elektroden sind Wolframkugeln von 1 bis 2 mm Durchmesser, die in der Glocke exzentrisch, d. h. etwas näher der Wandung angebracht sind, damit das Sammelsystem nötigenfalls näher an die Strahlungsquelle herangebracht werden kann. Ferner ist oberhalb des Lichtbogens ein Metalltrichter angebracht, der mit einer Elektrode leitend verbunden ist und das zerstäubte Wolfram auffangen soll, um die Schwärzung der Glocke zu vermindern. Die Zündung erfolgt mit der Netzspannung von 220 Volt durch eine dritte Elektrode mit gesonderter Einführung und einem im Fuß angebrachten sehr hohen Vorschaltwiderstand. Der Widerstand ist so abgestimmt, daß bei 220 Volt eine Glimmentladung zwischen der Hilfselektrode und einer der Bogenelektroden eintritt und zur Zündung führt. Diese Lampe ist im Gegensatz zu der für Gleichstrom eingerichteten Pointolitelampe für Wechselstrom. Auf eine schon von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft entworfene, aber erst von der Osram-Gesellschaft herausgebrachte Type beziehen sich mehrere Patente von Friederich (215), und zwar sowohl auf die Elektrodenanordnung wie auf die Zündungsbrücke.

Bei der „Punktlichtlampe“ der Osram-Gesellschaft erfolgt die Zündung für die erste Gleichstromtype mittels Hochspannungsstoßes, für die jetzt im Handel befindliche durch sogenannte Berührungszündung, wobei ein Streifen aus Bimetall einen Teil des Anodenstieles bildet und infolge seiner Erwärmung nach dem Einschalten die federnde Anode unter Lichtbogenziehung von der Kathode entfernt. Die Flächenhelligkeit dieser Lampe beträgt etwa 15 HK/mm², die Klemmenspannung etwa 50 Volt. Bei den „Punktlichtlampen“ für Wechselstrom erfolgt die Zündung durch eine Glimmentladung, die mittels eines hauchdünnen Metallbeschlages eingeleitet wird; die Klemmenspannung beträgt 25 Volt, auf die die Betriebsspannung also mittels möglichst wattloser Widerstände heruntergedrosselt werden muß.

Eine besonders für Scheinwerferzwecke geeignete Konstruktion hat die Siemens & Halske A.-G. (216) vorgeschlagen, wonach nur die positive Elektrode aus Wolfram, die negative aber aus Kohle bestehen soll. Die Wolframelektrode ist dabei in Kohle, ein Metall oder feuerfestes Material eingebettet und wird beim Einschalten durch den am geeignetsten senkrecht stehenden Lichtbogen zu einer kleinen Halbkugel niedergeschmolzen, die als Lichtquelle im Brennpunkt eines Hochleistungsscheinwerfers angebracht wird.

2. Als Röntgenstrahler.

Die hohe Schmelztemperatur und gute Wärmeleitfähigkeit des Wolframs haben es als Material für Antikathoden in Röntgenröhren besonders geeignet erscheinen lassen, die auf große Leistungsfähigkeit beansprucht werden sollen, weil es eine Kühlung der Antikathode überflüssig macht. Coolidge (217) hat es dazu verwandt, um in Amerika die neuen, unter dem Namen Coolidgeröhren bekannt gewordenen gasfreien Röntgenröhren von großer mittlerer Leistung herzustellen, die ein wichtiges Hilfsmittel der Röntgenforschung geworden sind. Das Wolfram wird für diese Zwecke wie für das Ziehverfahren durch Pressen und Sintern von Pulver durch Hochdruck in massiver Form hergestellt und im Vakuumofen zunächst mit Kupfer umschmolzen. Die Siemens & Halske A. G. (218) verwendet das Wolfram nur als Einbettungsmaterial für einen Spiegel aus Platin, Iridium oder beider Legierung zur Herstellung einer Röhre mit sehr harter Strahlung und großer Intensität oder aber Einkristalle (219) aus Wolfram direkt als Antikathode. Das Wolfram muß in allen diesen Fällen durch eine Schicht aus Kupfer mit der eigentlichen Stromzuführung verbunden werden, wobei die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten beim Erhitzen oder Abkühlen leicht zum Zerspringen führen. Pressler (220) umgeht diese Schwierigkeit dadurch, daß er die eigentliche Wolframantikathode mit Mänteln geschmolzener Metalle oder Legierungen der Nickelgruppe mit bis zum Kupfer abgestuften Ausdehnungskoeffizienten umgibt.

3. Als Glühkathode für Entladungsröhren.

Wegen seiner hohen Elektronenemission spielt das Wolfram in den Entladungsröhren für die Fernmeldetechnik mit und ohne Draht eine große Rolle. Es wird als Glühkathode für die Aussendung von Elektronen in der Elektonenröhre benutzt, ohne die die heutige Entwicklung des Funkwesens einerseits, der Hochfrequenzmehrfach-

telephonie und -telegraphie andererseits gar nicht möglich geworden wäre. Seine Bedeutung für die Röhrentechnik im einzelnen zu schildern, würde den Rahmen des vorliegenden Buches überschreiten. Immerhin sei bemerkt, daß die Bedeutung des Wolframs in diesem Falle etwas auf dem absteigenden Ast angelangt zu sein scheint, seitdem Langmuir (93a) im Thoriummetall ein Material von weit höherer Emissionsfähigkeit gefunden hat. Die Rolle des Wolframs ist jedoch auch hierbei als Träger des Thoriums immerhin noch bedeutend genug, da das Thoroxyd, in Wolfram eingebettet, von diesem reduziert wird und als Thoriummetall an die Oberfläche diffundiert. Dort sendet es dann weit mehr Elektronen aus als das Wolfram selbst, oder, wie man sagt, das thorierte Wolfram wird aktiviert. Die N. V. Philips Gloeilampenfabriken (227) verwendet eine Wolframkathode, deren Oberfläche mit Hafnium überzogen ist. Demnach kann sowohl der Versuch (221), Wolfram durch Wasserstoffbeladung zu aktivieren, sowie eine Kombination (222), Iridium als Heizquelle für einen leitend damit verbundenen Wolframdraht zu benutzen, als überholt gelten.

4. Als Heizkörper.

Als Heizkörper für elektrische Öfen ist das Wolfram nach Fink (148) dem Platin wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit und geringeren Zerstäubung überlegen. Abgesehen von Dony und Hénault (222a), die einfach Wolframpulver als Heizwiderstand gebrauchten, kann man im wesentlichen zwei Formen von Öfen unterscheiden, nämlich solche, die aus einem gepreßten und gefritteten Rohr aus Wolfram selbst bestehen, das stromdurchflossen wird, und zweitens solche aus einem feuerfesten Material mit einer Umwicklung von Wolframdraht oder Wolframband. Beide Ofenarten sind wegen der chemischen Angreifbarkeit des Wolframs durch Sauerstoff nur in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre zu betreiben. Die erstere Art wurde zuerst von v. Wartenberg (223) durch Pressen von Wolframpulver mit einem Bindemittel, von Tiede und Birnbräuer (122) ohne ein solches hauptsächlich für wissenschaftliche Untersuchungen konstruiert. Fichter und Oesterheld (224) umgaben das Wolframrohr zur Verminderung der Wärmeabstrahlung mit einem solchen aus Magnesia und betrieben den Ofen im Vakuum in einem Kupferrezipienten. Man wendet diese Kurzschlußöfen besonders dann an, wenn es sich um die Erreichung von Temperaturen über 1600^0 C handelt, wo also die üblichen feuerfesten Materialien nicht mehr ausreichen. Die für Rohre von

einigen Millimetern nötigen Stromstärken machen den Gebrauch dieser Öfen nicht einfach. Compton (245) verwendet daher für seine Dissoziations- und Ionisationsversuche im niedervoltigen Lichtbogen ein Rohr aus Wolframblech, das in zwei auf wassergekühlten Messingröhren aufgesetzten Stahlblöcken eingespannt ist. Diese dienen gleichzeitig als Stromzuführungen, während die Länge eines zentrisch im Rohr angebrachten, 0,5 mm starken Wolframdrahtes mit dickeren Molybdänzuführungen so reguliert wird, daß Ofen und Draht dasselbe Potentialgefälle besitzen. Bis zum Schmelzpunkt braucht dieser Ofen 200 Amp. bei 6 Volt, bis zu Weißglut nur 100 Amp. Die zweite Art Öfen, bei denen nach Art der Platinöfen Wolframdraht nach Winne und Dantsizen (226) um ein Porzellan- oder Alundumrohr gewickelt ist, werden mit der gewöhnlichen Netzspannung und geringerer Stromstärke betrieben. Als Schutzgas gebraucht man entweder Wasserstoff oder ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff, das den Ofen und seine Wicklung umspült. Falls das Rohr gasdurchlässig ist, darf auch im Innern keine oxydierende Atmosphäre herrschen. Diese Öfen gestatten ein Arbeiten bis zu 1650^0 abs. und bei Verwendung von Silika noch etwas höheren Temperaturen.

5. Für Thermoelemente.

Als Thermoelement empfiehlt Fink (148) das System Wolfram — Molybdän, das höhere Temperaturen als Platin-Platinrhodium zu messen gestattet, nämlich bis zum Schmelzpunkt des Molybdäns 2650^0 abs., und das gegen Wasserstoff, von dem es natürlich umgeben sein muß, absolut beständig ist. Der Verlauf der Thermokraft ist auf S. 38 angegeben.

6. Als Kontaktmaterial.

Wegen seiner Härte und geringen Oxydierbarkeit in kompakter Form bei Zimmertemperatur wird Wolfram vielfach als Material für elektrische Kontakte bei magnetischen Zündern und dergleichen angewendet. Die Kontaktkörper werden dabei ebenfalls durch Pressen und Sintern gepulverten Wolframs hergestellt. Burgstaller (227) gibt die endgültige Form durch Drücken der vorgeformten und erhitzten Wolframstücke in einer Matrize, wobei die am Druckvorgang beteiligten Teile in einen Stromkreis eingeschaltet sind, welcher im Augenblick der Berührung geschlossen wird und die Erhitzung während des Drückens gestattet.

7. Als Normalgewicht.

Ebenfalls ihrer großen Härte wegen empfiehlt Fink (148) die Benutzung gesinterter Wolframkörper zur Herstellung von Normalgewichten, die chemisch unangreifbar sind und nicht leicht angekratzt werden könnten.

8. Als Aufhängedraht.

Da Wolfram paramagnetisch und im gezogenen Draht von großer Festigkeit ist, kann es nach demselben Autor mit Vorteil zum Aufhängen von Galvanometernadeln benutzt werden.

9. Als Elektrodenmaterial.

Außer als Lichtquelle benutzt man Wolframelektroden auch für Elektrolysierzwecke, zum Teil allein, zum Teil mit anderen Materialien zusammen. So empfiehlt die Planiawerk A. G. (228), in den Kohleelektroden in den elektrischen Öfen zur Stahlherstellung Einlagen aus Wolfram anzubringen, um sie besser leitend zu machen. Als Elektroden für elektrolytische und elektroosmotische Zwecke gebraucht die Siemens & Halske A. G. (229) Wolfram oder Wolframblech für den mit dem Elektrolyten in Berührung stehenden Teil der Elektroden. Als Füllmaterial können der Formmasse Kieselsäure oder Fluorcalcium beigemengt werden; ebenso können die Formlinge mit kolloidaler Wolframsäure oder Ammonwolframat getränkt sein. Verwendet man Wolframbronze, die nur ein begrenztes Sinterungsvermögen hat, so bettet man vor dem Pressen zwecks besseren Zusammenhaltens Stützkörper in die Masse ein. Von Northrup (230) ist ein Zinnpyrometer konstruiert worden, das die Volumenänderung geschmolzenen Zinns in einem Graphitgefäß bis zu 1680° als Temperaturskala benutzt; die Höhe des Meniskus wird durch in Abständen angebrachte Elektroden festgestellt, die aus Wolfram bestehen, das sich mit Zinn weder legiert noch verbindet.

10. Als Katalysator.

Wolfram in fein verteiltem Zustand ist als Katalysator für Gasreaktionen geeignet, ohne darin jedoch anderen Metallen überlegen zu sein. Auf solche Anwendung von Wolframpulver beziehen sich verschiedene Patente der Badischen Soda- und Anilinfabrik (231), von Haber (232) und der Société générale des nitrures (233).

B. Verwendung von Wolframlegierungen.

Die Fortschritte auf dem Gebiet der Wolframlegierungen haben sich im letzten Jahrzehnt im wesentlichen darauf beschränkt, die Eigenschaften schon bekannter Legierungen weiter zu entwickeln und sie in Abhängigkeit von der Struktur mit den modernen Hilfsmitteln der Metallkunde zu untersuchen. Die Bedeutung von Metallzusätzen zur Duktilisierung des Wolframs ist völlig zurückgetreten, seit man das reine Wolfram bequem bearbeiten kann. Die Wirkung des Wolframs im Stahl zu verbessern, ist Untersuchungsgegenstand mehr im Hinblick auf den Stahl als das Wolfram gewesen, und nur eine neue Gruppe von Legierungen, die unter dem Namen Stellite von Amerika aus bekannt geworden ist, haben das Gebiet der praktischen Anwendungsmöglichkeiten der Wolframlegierungen um ein sehr wichtiges und noch lange nicht abgeschlossenes bereichert. Daß auch die Herstellungsverfahren der an sich schon bekannten Legierungen sich den Fortschritten der neueren Gießerei- und Legierungstechnik angepaßt haben, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden.

Im folgenden soll versucht werden, eine nach metallkundlichen Gesichtspunkten geordnete systematische Übersicht an Hand der sehr verstreuten Literaturangaben zunächst über die binären, dann über ternäre und quaternäre Legierungen zu geben.

1. Binäre Legierungen.

Eine Übersicht über das Verhalten des Wolframs zu anderen Elementen, vorzugsweise Metallen, gibt Guertler (234). Danach sind Legierungen mit den Alkalimetallen sowie Calcium, Magnesium und Cadmium nicht bekannt, während von anderen Elementen mit ebenfalls niedrigem Atomgewicht und allerdings höherem, zum Teil sehr hohem Schmelzpunkt sogar mehrere Legierungen oder Verbindungen Aluminium, Bor, Kohlenstoff, Silicium bilden. Das Verhalten zu Titan, Cer, Vanadin, Gold, Platin, Chrom und Mangan ist ebenfalls unbekannt, während mit Nickel und Eisen weitgehende, mit Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut, Zinn und Antimon teilweise Legierbarkeit vorhanden ist; nicht legierbar ist es ferner mit Silber, Arsen, Phosphor, Tellur, Selen und Schwefel, wobei die Angaben bezüglich der Metalloide cum grano salis zu verstehen sind, d. h. unter geeigneten Bedingungen erhält man wohl die Verbindungen mit diesen Elementen.

a) Das System Aluminium-Wolfram. Aluminiumlegierungen entstehen beim Goldschmidtschen Verfahren der Reduktion der Wolframsäure oder beim Eintragen von WO_3 in geschmolzenes Aluminium. Man will außer dem schon bekannten WAl_4 noch Verbindungen folgender Zusammensetzung festgestellt haben: W_2Al als schwärzliches, kristallinisches Pulver, das von Säuren nicht angreifbar ist, und WAl_3 in prismatischen Kristallen, die fast ebenso säurebeständig sein sollen. W_2Al hat die Dichte 12,75 bei Zimmertemperatur. Die Härte und Zerreißfestigkeit des Aluminiums wird verbessert; die Bruchfestigkeit einer Legierung mit 50 Proz. W betrug immer noch 18 kg/mm^2. Bei Rotglut tritt ein Verglühen der Legierungen unter Bildung der Oxyde ein. Auch gegen Alkalioxyde ist Beständigkeit in der Hitze nicht vorhanden. Schirrmeister (235) kommt daher auch auf Grund von Untersuchungen von Wolframzusätzen von 0 bis 6 Proz. zum Aluminium zu dem Schluß, daß die Herstellung solcher Legierungen nicht lohnend ist.

b) Blei—Wolfram. Blei—Wolframlegierungen sind nicht aus den beiden Metallen direkt herstellbar, sondern nur auf Umwegen. Für kleinere Mengen und, falls man dünne Überzüge herzustellen wünscht, ist es nach Leiber (236) möglich, beide Metalle aus Düsen mittels reduzierender Gase aufzuspritzen, wobei man die Zusammensetzung durch die Düsenöffnung und den Druck regeln kann. Falkenberg (237) will die Reinigung der beiden Bestandteile in jedem Mischungsverhältnis zu völlig homogenen Blei—Wolframlegierungen durch einen Zusatz von fein verteiltem Eisen vor der Tiegelerhitzung bewirken. In den Legierungen hat man Verbindungen von der Formel WPb_2, WPb und W_2Pb festgestellt.

WPb_2 erhält man durch Elektrolyse einer Bleichlorid—Natriumwolframchloridlösung. WPb entweder durch Reduktion eines Gemisches der Oxyde mit Kohlenstoff oder Aluminium oder durch Zusammenschmelzen von Blei mit Wolframsäure und Kohlenstoff. W_2Pb wird ebenfalls durch Reduktion mit Kohlenstoff nach der Gleichung

$$2\,WO_3 + PbO + 7\,C = W_2Pb + 7\,CO$$

dargestellt.

Verwendung finden Blei—Wolframlegierungen ihrer Härte und des hohen spezifischen Gewichts wegen als Geschoßmaterial. So bestand nach Polster (238) das russische 7,6-mm-Infanteriegeschoß aus einer solchen Legierung von der Dichte 15.

c) Kupfer—Wolfram. Von Legierungen im eigentlichen Sinn kann man nicht sprechen, da mikroskopische Untersuchungen gezeigt haben, daß stets das Kupfer als solches im Wolfram eingelagert ist und weder Verbindungen noch Mischkristalle vorhanden sind. Rumschöttel (260) stellte fest, daß alles Wolfram kurz vor dem Erstarren aus solchen Mischungen ausseigert. Entsprechend sind auch die Eigenschaften solcher Mischungen niemals prinzipiell von denen der Bestandteile verschieden. Auch hier erfolgt die Herstellung entweder durch gemeinsame Reduktion der Oxyde mittels Aluminium oder nach Böricke (239) durch Behandeln von Kupferwolframat (aus Natriumwolframat—Kupfersulfat) mit den üblichen Reduktionsmitteln; ein weiteres Verfahren ist die Reduktion von Wolframsäure mittels Kupfersilicid nach der Gleichung

$$2\,WO_3 + 3\,Cu_2Si = 2\,W + 6\,Cu + 3\,SiO_2.$$

d) Mangan—Wolfram. Mangan verhält sich, soweit bekannt ist, ebenso wie Kupfer; denn beim Auflösen von Legierungen beliebiger Zusammensetzung in Säuren bleibt stets reines Wolfram zurück. Die Herstellung kann auch durch Zusammenschmelzen der Metalle erfolgen.

Gin hat allerdings nach Mennicke (240) den Hübnerit $MnWO_4$ im elektrischen Ofen reduziert und daraus eine etwas eisenhaltige, graue, kristallinische Verbindung von der Zusammensetzung WMn isoliert, die die Härte 7 und die Dichte 9,6 besitzt. Da aber auf jedem Fall nur spröde Legierungen zu erwarten sind, so besitzen sie höchstens wegen der Art ihrer Herstellung für die Stahlindustrie Bedeutung.

e) Chrom—Wolfram. Dasselbe gilt auch von den Legierungen des Chroms mit dem Wolfram, die nach Sargent (241) leicht zusammenschmelzen und aus dem Oxydgemisch mittels Kohle im elektrischen Ofen hergestellt werden können. An isolierten Verbindungen sind bekannt WCr_3, WCr_7 und eine ganze Reihe dazwischenliegender, z. B. W_7Cr_2, je nach der Art der Herstellung, die sich dann gegenseitig zu beliebig anders zusammengesetzten Legierungen verschmelzen lassen.

Das zuletzt erwähnte W_7Cr_2 wird entweder durch Reduktion von Chromwolframat $Cr_2(WO_4)_3$ mittels der üblichen Reduktionsmittel oder Wolframsilicid unter Zuschlag von Kalk nach der Gleichung

$$2\,W_2Si_3 + Cr_2(WO_4)_3 + 6\,CaO = W_7Cr_2 + 6\,CaSiO_3$$

dargestellt.

WCr_7 erhält man durch Zusammenschmelzen von Chromsilicium, Wolframsäure, Calciumchromat und Kalk nach der Gleichung

$$3\,SiCr_2 + WO_3 + CaCrO_4 + 2\,CaO = WCr_7 + 3\,CaSiO_3$$

und WCr_3 auf dieselbe Art ohne Chromatzusatz:

$$3\,SiCr_2 + 2\,WO_3 + 3\,CaO = 2\,WCr_3 + 3\,CaSiO_3.$$

f) Nickel—Wolfram. Die Nickel—Wolframlegierungen haben ursprünglich das Interesse der Technik erweckt, weil sie eines der ersten Mittel darstellten, das Wolfram, allerdings nur indirekt, ziehbar zu machen (242). Dann aber liefern sie das Ausgangsmaterial für eine Reihe von ternären Legierungen, die sehr säurefest und gut bearbeitbar sind, sowie für die Herstellung von Schnelldrehstählen. Schon 10 Proz. Nickel genügen, um das Wolfram zu den feinsten Drähten ausziehbar zu machen; aber nur bis 18 Proz. W sind magnetische Eigenschaften vorhanden.

Die Herstellung kann auf sämtliche bei den anderen Legierungen mögliche Art und Weise erfolgen, d. h. durch Zusammenschmelzen der Metalle, Reduktion der Oxyde, des Nickelwolframats oder über das Nickelsilicid.

Irmann (243) hat die Herstellungsweise und Eigenschaften von Legierungen des Systems Nickel—Wolfram ausführlich untersucht. Die Herstellung von Legierungen mit niedrigem Wolframgehalt im Helbergerofen gelang nicht, daher wurden zunächst solche mit 47 Proz. W im elektrischen Tiegelofen mit Hilfe von Kohleelektroden hergestellt. Zur Verhinderung von Carbidbildung wurde dem zuerst eingetragenen Nickel etwas Nickeloxyd zugesetzt, Wolfram in der berechneten Menge zur Schmelze hinzugegeben und das Bad vor dem Guß mit Magnesia desoxydiert. Die Legierungen mit geringerem Wolframgehalt wurden dann hieraus im Helbergerofen hergestellt. Die thermisch-metallographische Untersuchung ergab, daß die Schmelzkurve zwischen 0 und 50 Proz. W zwei Maxima aufweist, und zwar bei 16,7 Proz. W entsprechend einer Formel $Ni_{16}W$ mit dem Schmelzpunkt 1478° und bei 34 Proz. W, wo die Verbindung Ni_6W mit dem Schmelzpunkt 1491° liegt. Die Kurve weist ferner drei eutektische Minima auf: bei 6, 23,5 und 38,3 Proz. W entsprechend Temperaturen von 1426, 1435 und 1456° C. Mischkristallbildung wurde sowohl zwischen 0 und 6 Proz. als auch 33 bis 35,6 Proz. W mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt. Vogel (244) beobachtet eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen 0 und 47 Proz. W bis zu 52 Proz. W, zuerst gesättigte Mischkristallabscheidung, darüber sekundäre Rekristallisation der überschüssigen

eutektischen Schmelze. Steigt der Wolframgehalt über 55 Proz., so muß bei 1600° ein Teil des Wolframs also suspendiert sein.

Die Untersuchung dieser Legierungen auf Säurebeständigkeit durch Irmann ergab, daß das Nickel, das rein ja von Mineralsäuren leicht angegriffen wird, durch den Zusatz von Wolfram in seiner Beständigkeit stark erhöht wird. Die Löslichkeitskurve in 63proz. Schwefelsäure zeigt bei 18 Proz. W ein Minimum, wo die Auflösungsgeschwindigkeit 40mal größer ist als die des reinen Nickels; bei über 30 Proz. W nimmt sie jedoch wieder ab. Als Beispiel sei angeführt, daß Legierungen mit 18,5 und 47,8 Proz. W in Schwefelsäure kaum ihren Glanz verlieren, während sie sich allerdings schon in Seewasser oder verdünnter Salpetersäure mit einer Schicht blauen Oxyds überziehen. Technische Bedeutung erlangen sie erst durch Zusatz weiterer Metalle als ternäre Legierungen (s. diese). Der elektrische Widerstand steigt bis zu 23 Proz. W fast proportional mit dem W-Gehalt an, während die Druckfestigkeit ein Minimum bei 15 Proz., die Zugfestigkeit ein solches bei 25 Proz. Wolfram aufweist. Steigender Wolframgehalt erhöht die Festigkeit bedeutend.

Die Umkehrpunkte dieser Legierungsreihe untersuchte Vogel und stellte am Fehlen eines regelmäßigen thermischen Effekts fest, daß bis zu 35 Proz. W kein scharfer Umwandlungspunkt vorhanden ist, während bei und oberhalb 35 Proz. ein solcher bei 905° liegt. Dabei tritt ein Zerfall der hellen Kristalle in dunkles Eutektoid ein, dessen Strukturanalyse es als Ni_6W und W, pseudomorph mit den früheren Mischkristallen, ergibt.

Alle diese Legierungen ebenso wie eine mit nur 6 Proz. Ni wurden von Becker und Ebert (245) röntgenographisch untersucht; sie fanden, daß beide wahrscheinlich nicht als Verbindungen, sondern eher als Mischkristalle unter Substitution einer Atomart durch die zweite im Gitter der im größeren Mengenverhältnis vorkommenden anzunehmen sind; in gewissem Widerspruch hierzu steht allerdings die von denselben Verfassern gefundene Tatsache, daß die Legierung völlig unmagnetisch ist im Gegensatz zu dem ungeschmolzenen gesinterten Gemisch ihrer Bestandteile.

Ni_6W soll nach Vogel in zwei verschiedenen Formen auftreten, die sich durch ihr Lösungsvermögen für überschüssiges Nickel und Wolfram voneinander unterscheiden.

g) Kobalt—Wolfram. Das Kobalt verhält sich zum Wolfram fast genau so wie Nickel. Nach Kreitz (246) liegen Verbindungen bei 75,82 und 34,2 Proz. W, entsprechend den Formeln CoW und

Co_6W, die ihrerseits wieder Mischkristalle bilden. Der eutektische Punkt liegt bei 44,5 Proz. W, die eutektische Gerade bei 1480°. Die Härte dieser Legierungen ist außerordentlich groß, so daß ihre Bestimmung nur bis 10 Proz. W durchgeführt werden konnte.

h) Molybdän — Wolfram. Nach den Untersuchungen von Stavenhagen und Schuchard (247) existieren zwei Verbindungen von den Formeln W_2Mo_3 und WMo.

Eine genaue Kenntnis des Systems verdankt man fast ausschließlich den Untersuchungen von Geiss und van Liempt (248). Sie stellten ebenso wie Fahrenwald (249) diese Legierungen durch Pressen und Sintern von Stäbchen aus den Pulvern der beiden Metalle her. Nach Keyes (250) kann man auch schon die feuchten Oxyde mischen, dieses Gemisch formen und nach dem Trocknenlassen mittels Wasserstoff bei etwa 900° reduzieren. Ebenso kann nach Stavenhagen und Schuchard das Oxydgemisch aluminothermisch reduziert oder W_2Si_3 mit MoO_2 nach der Gleichung $W_2Si_3 + 3\,MoO_2 + 3\,CaO = 2\,W + 3\,Mo + 3\,CaSiO_3$ zur Einwirkung gebracht werden.

Geiss und van Liempt bestimmten dann die Schmelzpunktskurve als Funktion der Zusammensetzung, wobei sie eine gerade Linie erhielten. Man kann daraus mit Sicherheit auf eine lückenlose Mischkristallreihe schließen. Dieses Ergebnis wurde durch die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes bestätigt. Auffallend dabei ist die verhältnismäßig geringe Zunahme des elektrischen Widerstandes in diesem System von noch nicht 60 Proz. gegenüber demjenigen der reinen Komponenten, während andere bekannte Legierungen eine Vervielfachung des Widerstandes aufweisen. Die Verfasser führen mit Recht dies auf die in jeder Beziehung nahe Verwandtschaft der beiden Metalle zueinander zurück, die sich ja auch in der nur um weniges verschiedenen Gitterkonstante äußert. Die Härte sämtlicher Legierungen beträgt 5 bis 6 in der Breithauptschen Skala.

Van Arkel (251) untersuchte verschiedene gut getemperte Molybdän—Wolframlegierungen röntgenographisch und stellte fest, daß die Atomanordnung in den festen Lösungen nicht mit der von Tammann für derartige Legierungen gefundenen übereinstimmt.

Ein Verfahren, um Wolframlegierungen mit den üblichen Metallen herzustellen, ist von der Ampèregesellschaft und Erich Müller (252) gefunden worden. Danach wird ein beliebiges Wolframat mit dem Sulfid des betreffenden Metalls unter Zusatz

von Kohle nach der Gleichung $CaWO_4 + MeS + 4C = W + Me + CaS + 4CO$ geschmolzen.

i) Thor—Wolfram. Langmuir stellte fest, daß Thoroxyd innerhalb von Wolframdrähten oder Fäden zum Teil zu Thormetall reduziert wird, als solches an die Oberfläche des Fadens diffundiert und die Elektronenemission um ein Vielhundertfaches erhöht. v. Wartenberg, Broy und Reinicke (253) zeigten, daß diese Reduktion des Thoroxyds auch durch Wasserstoff allein bewirkt wird, wenn man die Konzentration des verdampften Thormetalls durch einen glühenden Wolframdraht dauernd klein hält, mit dem sich das Thormetall unter Mischkristallbildung legiert; die reduzierte Menge wächst aber nicht stetig, sondern nur bis zu 25 Proz. an. Nach Yunck (254) ist eine Legierung von 95 Proz. W und 5 Proz. Thormetall zur Herstellung von Metallfäden geeignet. Nähere Untersuchungen über dies System liegen nicht vor, dürften aber wegen seiner Wichtigkeit als Material für die Elektronenemission in Entladungsröhren in kurzer Zeit von allergrößter Wichtigkeit sein.

k) Eisen—Wolfram. Über das System Eisen—Wolfram sind in letzter Zeit nur von einer Seite Untersuchungen darüber veröffentlicht, die eine Entscheidung darüber gestatten, ob die Existenz der früher festgestellten Verbindungen W_4Fe, W_2Fe, W_2Fe_3, WFe_2 und WFe_3 als solche mit Sicherheit angenommen werden können. Dieser Mangel hat einmal seinen Grund darin, daß das übliche Verfahren der thermischen Analyse an die Kunst der Metallographen wegen der hohen Temperaturen beträchtliche Anforderungen stellt; dann aber hat auch die Konstitution des Ferrowolframs an sich weniger Bedeutung als sein Gehalt an den beiden Bestandteilen oder an Kohlenstoff, da es ja fast nur als Zusatz bei der Wolframstahlherstellung in Betracht kommt und dann, wie eingehende Untersuchungen bewiesen haben, in anderer Form vorliegt. Die Schwierigkeiten der thermischen Untersuchung des Wolframstahls, bei der die Erforschung des Systems Eisen—Wolfram gewissermaßen als Nebenprodukt mit abfiel, sind in glänzender Weise von Honda (255) und seinen Mitarbeitern Murakami und Matsushita überwunden worden. Allgemein versteht man danach unter Ferrowolfram eine Legierung mit einem Wolframgehalt zwischen 6 und 90 Proz.; an Verbindungen besteht nur ein Eisenwolframid mit 62,16 Proz. W entsprechend der Formel Fe_2W, im Gegensatz zu allen früheren Angaben also die einzige Verbindung zwischen den beiden Elementen. Diese wieder bildet mit reinem Eisen Mischkristalle mit einem Wolframgehalt von 0 bis 9 Proz. bei

Zimmertemperatur und 0 bis 33 Proz. bei 1440°. Bei dieser Temperatur und 33 Proz. W kristallisiert das Eisenwolframid eutektisch mit den Mischkristallen, der Übergangspunkt zu reinem Wolfram liegt bei 1500° und 43 Proz. W.

Die Herstellung von Ferrowolfram geschieht heute meist nach dem elektrothermischen Verfahren, d. h. durch Niederschmelzen im elektrischen Lichtbogenofen. Ein Kohlenstoffgehalt bis zu etwa 0,3 Proz. schadet bei der nachfolgenden Stahlbereitung nicht, ein höherer kann mit berücksichtigt werden und wird sogar absichtlich durch Wahl der Schmelztemperatur und Schmelzdauer herbeigeführt. Auch können auf diese Weise die Erze unmittelbar auf Ferrowolfram verarbeitet werden, doch soll auf die dabei angewandten Öfen erst anläßlich des Wolframstahls näher eingegangen werden.

2. Ternäre und quaternäre Legierungen.

Noch unerforschter wie die binären Legierungen ist das Gebiet der ternären, wenn auch eine große Anzahl von ihnen vorgeschlagen und zur Anwendung gelangt sind.

Adams (256) legiert das Wolfram mit einem weichen, mit ihm nicht in nennenswertem Maße legierbaren Metall durch einen Zusatz von Kupfer, das als Bindemittel dienen soll, und erhält auf diese Art eine als Lagermetall geeignete Legierung. Als weiches Metall ist hierbei wohl hauptsächlich an Aluminium oder Zink gedacht.

Von Zeerleder (257) untersuchte den Einfluß des Wolframs auf Eisen—Aluminiumlegierungen; bis 1,5 Proz. W hat danach einen günstigen, aber sehr geringen Einfluß auf diese an sich nicht sehr säurefeste Legierung, während ein höherer Wolframgehalt die Löslichkeit erheblich vergrößert. Parallel damit geht das Auftreten eines neuen Gefügebestandteils, der mit großer Wahrscheinlichkeit als $FeAl_3$ angesprochen werden kann. Im Gegensatz dazu werden die mechanischen Eigenschaften der binären Legierung durch den Wolframzusatz bedeutend verbessert. Ein vierter Zusatz von Nickel verschlechtert die Säurebeständigkeit erheblich, schon 1 Proz. davon läßt sie auf die Hälfte herabsinken. Daß man es mit einem durchaus heterogenen Gemisch zu tun hat, beweist die Tatsache, daß diese Legierung, nachdem sie einige Tage gelagert hat, eine starke Volumenvergrößerung aufweist und bald zerfällt.

Edelmetalle mit Wolfram zu legieren, gelingt nach Fuchs (258) dadurch, daß man entweder das Wolfram oder das Gold bzw. Silber

in Form einer Legierung mit Nickel, Kobalt oder Aluminium schmilzt, z. B. Nickelgold mit Wolfram oder Wolframnickel mit Silber.

Hauptsächlich gegen Schwefelsäure beständige Legierungen des Wolframs kann man nach Irmann (259) aus Nickelwolfram unter Zusatz weiterer Metalle erhalten. Bezüglich ihrer Konstitution hat allerdings Rumschöttel (260) festgestellt, daß auch durch einen dritten Zusatz von Kupfer das letztere immer kurz vor dem Erstarren ausseigert, gleichgültig ob als zweiter Bestandteil Nickel, Kobalt, Aluminium, Silicium oder ein anderes mit beiden Bestandteilen legierbares Metall und als vierter etwa Zink verwandt wird. Irmann fand folgende Mischkristallarten:

W Proz.	Cu Proz.
2,11	48,70
23,22	36,25
25,12	42,26
9,57	39,28

die an sich das reine Nickelwolfram an Beständigkeit gegen Schwefelsäure übertreffen. Dasselbe leisten Legierungen mit 2 Proz. W und 20 Proz. Cu, 5 Proz. W und 45 Proz. Cu, 10 Proz. W und 15 Proz. Cu, die sämtlich einen hohen elektrischen Widerstand aufweisen. Die Festigkeit einer homogenen Legierung betrug bis zu 47 kg/mm^2, sie ließ sich gut verarbeiten, z. B. durch Auswalzen. Fügt man zu diesen Legierungen, um sie zu verbilligen und besser verarbeitbar zu machen, noch Eisen hinzu, so erhält man bei langsamer Abkühlung nur geringe Seigerung, dafür aber eine Erhöhung der Säurebeständigkeit auf das zwei- bis zehnfache bei einem Zusatz bis zu 10 Proz. Eisen, wenigstens gegen Schwefelsäure von 50^0 Bé, wobei auch die Bearbeitbarkeit sich bedeutend verbessert.

Escard (261) fand, daß eine Legierung Ferronickelwolframkupfer mit 1,87 Proz. Fe, 50,58 Proz. Ni, 3,90 Proz. W und 43,65 Proz. Cu sogar gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure beständig ist. Noch verwickelter zusammengesetzt, aber auch gegen Salpetersäure beständig ist eine Legierung nach Parr (262) mit 66,6 Proz. Ni, 18 Proz. Cr, 8,5 Proz. Cu, 3,3 Proz. W, 2 Proz. Al, 1 Proz. Mn und je 0,2 Proz. Titan, Bor und Silicium.

Eine andere Gruppe ternärer Legierungen ist nicht ihrer Säurebeständigkeit, sondern ihrer mechanischen Eigenschaften wegen

von großer technischer Bedeutung, und zwar insbesondere ihrer Härte wegen, die auch bei Rotglut nicht verloren geht. Man faßt sie unter dem von Amerika übernommenen Sammelnamen Stellite zusammen und versteht darunter Wolframlegierungen mit Kobalt, Chrom, und unter Umständen einem vierten Bestandteil wie Molybdän. Wohl das erste Patent dieser Art stammt von Haynes (263) aus Indien. Das Wolfram kann ganz oder teilweise durch Molybdän ersetzt werden. Kobalt—Chromlegierungen zeigen an sich schon hohen Glanz bei großer Schärfe und Beständigkeit gegen Säure und Atmosphärilien, behalten aber diese Eigenschaften nicht beim Warmwerden, sind daher für Schnelldrehwerkzeuge, wo Erhitzung stattfindet, ungeeignet. Fügt man jedoch Wolfram hinzu, so wächst mit steigendem Wolframgehalt die Unempfindlichkeit gegen Temperatureinflüsse, während allerdings die Bearbeitbarkeit abnimmt. Trotzdem geht man heute mit dem Wolframzusatz so weit, daß das Werkstück in der Gebrauchsform gegossen werden muß und höchstens noch auf den Arbeitsflächen umzuschleifen ist. Man erhält dann Werkzeuge, die nach Märkle (264) dem gewöhnlichen Schnelldrehstahl beim Fräsen bis um das Sechsfache überlegen sind. Daß die Werkzeuge dabei bis auf Rotglut gelangen, wirkt sogar noch günstig ein, da sie dann an Zähigkeit gewinnen, ohne an Härte zu verlieren. Die Zusammensetzung von Stelliten, die in Deutschland auch unter Namen wie Caedit, Celsit und Akrit (265) bekannt sind, schwankt in sehr weiten Grenzen und entspricht ungefähr: 50 Proz. Kobalt, 25 Proz. Chrom, 20 Proz. Wolfram und 5 Proz. Molybdän, etwas Kohlenstoff oder Silicium. Aber selbst mit einem Wolframgehalt von 40 Proz. hat man noch gute Ergebnisse erzielt, während ein noch größerer Wolframgehalt den Schnittkörper zu spröde macht. Außer zu Schneidewerkzeugen werden Stellite übrigens auch für ärztliche Geräte verwendet, da sie durch Erhitzung in freier Flamme gut keimfrei gemacht werden können, ohne an Aussehen und Güte einzubüßen, sowie für Ziehdüsen bei der Drahtfabrikation.

Bei der wichtigsten Legierung des Wolframs, dem Wolframstahl, sind Fortschritte insbesondere in bezug auf die Art der Herstellung zu verzeichnen, die im letzten Jahrzehnt naturgemäß ganz anderen Maßstäben anzupassen war.

Der Wolframzusatz zum Stahl erfolgt heute wie früher entweder in Form von Wolframpulver oder Ferrowolfram. Ersteres nimmt man, wenn es darauf ankommt, keinen Kohlenstoff mehr in das Eisen hineinzubringen. Die Metal and Thermit Corp. (266) verwendet dazu gepreßte Tabletten aus Wolframpulver. Das Ein-

tragen in die Schmelze erfolgt kurz vor dem Guß. Das Schmelzen geschieht meist entweder im Tiegel oder im Martinofen; im elektrischen Ofen kann der Zusatz nach Baraduc-Muller (267) auch in Form des Oxyds vorgenommen oder gar von beiden Erzen ausgegangen werden. Einen kippbaren Lichtbogenofen hat Massip (268) entworfen, in dem besonders kohlenstoffarme Ferrolegierungen herstellbar sind. Die Elektrostahlgesellschaft m. b. H. (269) preßt Wolframoxyd oder Erz mit einem kleinen Überschuß an Kohle und Eisen zu so schweren Briketts, daß sie sofort durch die Schlacke hindurch das Stahlbad erreichen und erst dort beim Warmwerden reduziert werden, wodurch eine Verschlackung des Wolframs ausgeschlossen wird. Bei dem in Sheffield (270) üblichen Tiegelschmelzverfahren werden die genau abgewogenen Mengen Eisen zusammen mit den Zusätzen in die vorgewärmten Schmelztiegel eingebracht, die Tiegel in den Schmelzöfen vollständig mit Kohle und Koks umpackt und ihr Inhalt im Verlauf von etwa vier Stunden zum Schmelzen gebracht; jetzt wird das flüssige Metall möglichst schnell in gußeiserne Formen gegossen und die Barren nach langsamer Abkühlung in Schwefelsäure gebeizt. Beim Martinverfahren der Dortmunder Union werden nach Schneider (271) die kippbaren Martinöfen zunächst mit einem niedrigwertigen Heizgase oxydierend geschmolzen, dann mit hochwertigem Gase in möglichst sauerstoffarmer Umgebung so hoch erhitzt, daß die gebildete stark basische Schlacke den Phosphor und das Silicium aufnimmt, die mit der Schlacke abgegossen werden können, während das Wolfram und andere Zusätze wegen Mangel an Sauerstoff hierbei nicht verschlackt werden.

Die Zusammensetzung der Wolframstähle ist nach wie vor je nach dem Zweck, dem sie dienen sollen, sehr verschieden. Nach Mennicke (272) schwankt der Wolframgehalt zwischen 3 und 10 Proz., er kann aber auch bis zu 24 Proz. ansteigen, während der Kohlenstoffgehalt im allgemeinen 0,2 bis 0,8, höchstens aber 2 Proz. beträgt. Bis zu 16 Proz. W ist Schmiedbarkeit vorhanden, schon mit über 0,2 Proz. W lassen sich die Stähle nicht mehr verschweißen. Hänig (273) betont, daß bis zu 3 Proz. W die Festigkeit von Kohlenstoffstählen bedeutend erhöht, ohne die Dehnbarkeit zu beeinträchtigen. Ebenfalls wird die Elastizitätsgrenze durch den Wolframzusatz erhöht. Daß es sich bei diesen Eigenschaften aber nicht allein um eine Bildung von Eisen—Wolframlegierungen handelt, zeigt die Tatsache, daß gute Stähle stets einen gewissen Kohlenstoffgehalt haben müssen, und zwar werden unterhalb

0,9 Proz. Kohlenstoff die Stähle brüchig. Dem kann man durch einen Zusatz von Chrom entgegenwirken; außerdem spielen noch Zusätze von Molybdän, Vanadin und Nickel eine große Rolle und liefern die sogenannten Rapid- oder Schnelldrehstähle, mittels deren es gelingt, Bearbeitungsmaschinen für Konstruktionsteile mit einer mit gewöhnlichem Stahl unerreichbaren Schnelligkeit laufen zu lassen. Möglich ist dies, weil sie selbst bei Rotglut ihre Härte und Zähigkeit nicht verlieren und darin den vorhin erwähnten Stelliten Konkurrenz machen. Eine noch größere Härte erzielt die Oberschlesische Eisenindustrie A. G. (274) durch Ersetzung eines Teiles des Wolframs durch Kobalt und Molybdän im Betrage bis zu 10 Proz., wobei Molybdän zwischen 2 und 6 und Kobalt zwischen 5 und 2 Proz. liegen sollen. Der Gehalt an Molybdän, das im allgemeinen doppelt so gut wirkt wie die gleiche Gewichtsmenge Wolfram, darf nicht über 6 Proz. gesteigert werden, weil der Stahl sonst schlechter schmiedbar, wärmeempfindlicher und spröde wird. Pacz (275) empfiehlt als Härtungsmittel die Metalle Niob und Tantal, z. B. in der Zusammensetzung 4 bis 8 Proz. W, 2 bis 4 Proz. Nb und 3 bis 6 Proz. Ta, in einem anderen Falle Kieselsäure (276) als Zusatz. Die bewährtesten Stähle dieser Art jedoch sind der Boreasstahl der Firma Böhler (277) und der Taylor-Whitestahl (278) der Betlehem Steel Works mit 4 Proz. Chrom und 12 Proz. Wolfram. Die Härtung der Böhlerstähle erfolgt entweder durch schnelles Abkühlen des überhitzten Werkzeuges auf etwa 600 bis 700° oder durch mehrmaliges Erhitzen des zunächst überhitzten und abgekühlten Werkzeuges auf etwa 300°. Die Zusammensetzung einiger Schnelldrehstähle nach Mennicke (279) gibt folgende Tabelle:

Qualität	W	Mo	V	Cr	Mn	C	Si	P	Co	S
Böhler-Schnelldrehstahl	9,92	—	—	2,83	—	0,6	Spuren	0,01	—	0,01
	18,28	—	—	2,90	0,25	0,79	"	—	—	—
	13,55	—	—	5,25	0,18	0,72	"	—	—	—
Taylor-White-Rapidstahl	18,00	—	0,31	5,21	0,09	0,68	0,450	—	—	—
	25,45	—	—	2,23	0,29	0,84	0,034	—	—	—
	13,44	4,25	—	3,04	0,09	0,76	0,050	—	—	—
	17,79	0,48	—	2,84	0,12	0,65	0,087	0,013	—	0,012
	16,00	—	0,28	3,50	Spuren	0,70	Spuren	—	—	—
Oberschlesische Eisenindustrie A.-G.	5,5	3,2	0,4	4,8	—	0,65	—	—	—	—
Böhler-Permanent-Magnetstahl	5,37	—	—	—	0,18	0,6	0,255	0,018	3,5	0,038
Federstahl	0,60	—	—	—	0,22	0,47	0,20	—	—	—

Das Bestreben der modernen Metallkunde hat sich in dem letzt vergangenen Jahrzehnt davon abgewandt, durch mehr oder weniger planvolles Ausprobieren Legierungen mit immer neuen Eigenschaften herzustellen, sondern ist dazu übergegangen, durch Festlegung des Zusammenhanges zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung von vornherein auf ein bestimmtes Ziel hinzuarbeiten, z. B. eine besonders gewünschte Eigenschaft besonders hervortreten zu lassen, ohne die anderen mehr als nötig zu beeinträchtigen. Diese Arbeitsrichtung brachte es mit sich, daß man auch der Konstitution der Wolframstähle erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt hat.

Portevin (280) stellte an Dünnschliffen von Wolframstählen prinzipiell folgende neue Gefügebestandteile fest: Wolframferrit, Wolframcarbid und Wolframtroostit sowie einen neuen Komplex Ferrit + Fe_2W.

Die Struktur von Wolframstählen bloßzulegen, ist nach Daeves (280a) eine Lösung von 20 g Ferricyankalium und 10 g Ätznatron in 100 g Wasser besonders geeignet, da sie kalt angewandt die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff anzeigt, wobei das Carbid im Eutektikum gelb bis blau wird, während Heißätzung die scharf umgrenzte Färbung des Sekundärcementits und der Cementitlamellen hervortreten läßt. Die eingehendste Untersuchung der Struktur und des Zusammenhanges zwischen Herstellung und Eigenschaften der Wolframstähle verdanken wir Honda (255) und seinen Mitarbeitern. Honda und Murakami stellten in 53 Legierungen mit einem Wolframgehalt von 0,23 bis 30 Proz. und Kohlenstoff von 0,2 bis 1,5 Proz. sechs verschiedene Strukturtypen fest, die sich folgendermaßen beschreiben lassen:

1. $Fe + 4\,Fe_3C\,.\,WC + Fe_2C$: Ferrit, Eisenwolframdoppelcarbid, Cementit.
2. $Fe + 4\,Fe_3C\,.\,WC + WC$: bei erhöhtem Wolframgehalt ist der Cementit durch Wolframcarbid ersetzt.
3. $Fe + 4\,Fe_3C\,.\,WC + Fe_3C + WC$: bei gleichzeitiger Erhöhung auch des Kohlenstoffs bleibt der Cementit neben dem Wolframcarbid erhalten.
4. $(Fe + Fe_2W) + WC$: bei zur Doppelcarbidbildung nicht ausreichendem Gehalt an Kohlenstoff geht dieser völlig an das Wolfram, dessen Überschuß mit dem Eisen zu Fe_2W verbunden sich im Eisen löst.

5. $(Fe + Fe_2W) + (Fe_2W) + (WC)$: bei sehr viel Wolfram löst sich nicht alles Eisenwolframid im Eisen, sondern der Überschuß bildet einen selbständigen Bestandteil.
6. $(Fe + Fe_2W) + (Fe_2W) + (WC) + (4\,Fe_3C \,.\, WC)$: ist gleichzeitig auch viel Kohlenstoff vorhanden, so bildet sich außerdem noch Eisendoppelcarbid in größerer Menge.

Aus dieser Aufstellung geht zunächst hervor, daß das Wolfram im Stahl niemals im freien Zustande, sondern stets an Eisen oder Kohlenstoff gebunden vorhanden ist. An Umwandlungspunkten sind für die beiden ersten Strukturtypen drei vorhanden, nämlich zwischen 700 und 760°, bei 400 und bei 215° C, während 3 und 6 nur die beiden höheren und 4 und 5 nur den ersten besitzen.

Den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Struktur wurde von denselben Verfassern magnetisch, thermisch und mikroskopisch untersucht, und zwar an vier verschiedenen Proben mit 0,36 bis 0,61 Proz. C und 4,82 bis 6,00 Proz. W. Danach treten wahrscheinlich Fe_3C und WC je nach der thermischen Behandlung als Einzel- oder Doppelcarbide auf, das letztere z. B. beim Erhitzen auf 800 bis 900° mit langsamer Abkühlung, während es oberhalb des A_c-Punktes in seine Bestandteile zerfällt; diese lösen sich im Austenit bis 900°, wo WC dissoziiert und sich darin ebenfalls löst. Der Kohlenstoff bildet dann mit dem Eisencementit eine feste Lösung. Mit steigender Temperatur wächst die Dissoziation, um bei 1100° vollständig zu sein. Beim Abkühlen von höherer Temperatur findet man die bekannten Umwandlungspunkte des Stahls nach unten verschoben, eine verzögernde Wirkung des Wolframs. Bei 550°, der Temperatur der A_3-Umwandlung, beginnt der Ferrit das Wolfram aus der festen Lösung auszuscheiden bis zum Eintreten der eutektoiden A_1-Umwandlung, die dann den Cementit in Freiheit setzt.

Die weiteren Untersuchungen der japanischen Schule beschäftigen sich dann mit dem gefundenen Doppelcarbid $4\,Fe_3C \,.\, WC$ mit einem kritischen Punkt bei 400°. Bei Erhitzen auf zu hohe Temperatur reagiert das Wolframcarbid nach der Gleichung $WC + 5\,Fe \rightleftharpoons Fe_3C + Fe_2W$, ein Vorgang, der aber leicht rückgängig gemacht werden kann.

Für den Einfluß des Wolframs auf die thermische und elektrische Leitfähigkeit des Stahls fanden dieselben Verfasser, daß beide Eigenschaften zunächst rasch, dann langsamer sinken, so daß zwischen 2 und 7 Proz. W zunächst ein Minimum, dann ein Maximum durchschritten wird, deren Deutlichkeit durch Kohlenstoff stark

beeinflußt wird; sie sind bei 0,6 Proz. C sehr deutlich ausgeprägt, bei 0,3 Proz. C dagegen nur flach. Dieses Verhalten steht insofern mit den oben bestimmten Strukturen in bester Übereinstimmung, als mit steigendem Wolframgehalt der in wolframfreiem Eisen vorhandene Cementit Fe_3C zunächst abnimmt, um bei 1,84 Proz. W ganz zu verschwinden, während gleichzeitig $4\,Fe_3C\,.\,WC$ mit dem Maximum an derselben Stelle bis zum Verschwinden bei 25 Proz. W aufgetreten ist. Bei 1,84 Proz. W erscheint aber auch freies WC, das bei 12 Proz. seinen Höchstwert erreicht und beibehält. Von da ab erscheint Fe_2W in stets zunehmender Menge.

Das davon verschiedene Verhalten der Umwandlungserscheinungen beim Abkühlen geht Hand in Hand damit, daß von 1100^0 abgeschreckte Stähle nur feste Lösungen von Eisenwolframid in Eisen sowie in Cementit zeigen, wobei die obigen Maxima und Minima ganz fehlen.

Etwas Ähnliches gilt für die Elastizitäts- und Torsionsmoduln, die mit steigendem Wolframgehalt zunehmen und wenigstens unterhalb 7 Proz. W bei langsamer Abkühlung ein Minimum und Maximum, beim Abschrecken aber nichts dergleichen zeigen; dabei ist noch zu beobachten, daß die Moduln an abgeschreckten Stählen kleiner sind als bei langsam gekühlten.

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten nehmen mit steigendem Wolframgehalt ab, wachsen aber bei steigender Temperatur. Bei 100 und 500^0 zeigen die Koeffizienten von Stählen mit unter 5 Proz. Wolfram ebenfalls noch ein Maximum und Minimum, nicht aber mehr bei 550^0.

Die magnetischen Eigenschaften, die für die Anwendung des Wolframstahls in der Elektrotechnik von ausschlaggebender Bedeutung sind, kommen nach Ishiwara (281) in der Hauptsache dem Wolframeisendoppelcarbid zu, während z. B. Rückstände aus Chromstahl paramagnetisch sind. Den Sättigungswert dieses Carbids bestimmte Saito (282) zu 60 CGS-Einheiten bei einer Feldstärke von etwa 10000 Gauss. Moir (283) verglich die magnetischen Eigenschaften verschiedener Chrom- und Wolframstähle und fand, daß der Restmagnetismus mit steigendem Wolframgehalt abnimmt, während der innere remanente Magnetismus erst von etwa 9 Proz. W an geringer wird. Die Koerzitivkraft war für alle untersuchten Stähle nahezu gleich groß; in bezug auf Permanenz war zwar kein Wolframstahl so gut wie ein 8proz. Chromstahl, an Intensität aber allen Chromstählen weit überlegen, selbst nach mechanischer Beanspruchung und Temperaturbehandlung.

Die Struktur von Chromwolframstahl untersuchten Honda und Murakami (284) an einem Schnelldrehstahl mit 5 Proz. Cr, 18 Proz. W und 0,6 Proz. C. Nach dem Anlassen bestand er aus Eisen mit gelöstem Wolframid, freiem Wolframid und den freien Carbiden Cr_4C und WC. Diese Carbide erleiden beim Erhitzen über den Ac_1-Punkt wie der Wolframstahl eine Umwandlung, die auch hier bei der Abkühlung nicht so schnell zurückgeht und so einen gehärteten Stahl liefert mit den Carbiden, Chrom und Wolframid in fester Lösung.

Beim Erhitzen scheiden sich die Carbide aus der festen Lösung aus, womit die Magnetisierbarkeit wächst, und zwar bei zwei Erhitzungsstufen bei 400° und oberhalb 700°. Damit ist gezeigt, daß die Wirkung des Wolframs darin besteht, die Maximaltemperatur der beginnenden Selbsthärtung beim Abkühlen zu vermindern. Die nach der Härtung eintretenden Vorgänge verfolgte Brush (285) dadurch, daß er einen Chromwolframstahl mit 5,45 Proz. Cr und 16,77 Proz. W, der von Weißglut in Wasser abgeschreckt und dann mit einer Ölschicht zur Vermeidung von Oxydation bedeckt war, im Kalorimeter beobachtete; die nach 3/4 Stunden begonnene Abkühlungskurve zeigte noch eine schwache Erwärmung bis einen Monat unter gleichzeitiger Schwindung des Volumens an.

Wie man aus obigen Angaben sieht, kommt es auf die gewünschten Eigenschaften, also die besondere Art des Verwendungszweckes an, welche Zusammensetzung man jeweils dem Stahl zu geben hat.

C. Verwendung von Wolframverbindungen.

Verbindungen des Wolframs haben nur eine beschränkte Anzahl neuer Anwendungen gefunden; bedingt sind sie einmal durch die Härte, z. B. der Carbide, durch ihre färbende Wirkung in der Keramik und einige spezifische katalytische Wirkungen in der Analysentechnik, besonders derjenigen der organischen Chemie.

1. Wolframcarbid.

Wegen seiner Härte, die größer als die des Korunds ist, ist das Wolframcarbid, W_2C, vielfach als Material für Bohr- und Drehwerkzeuge vorgeschlagen worden. Es war lange Zeit schwierig, Wolframcarbid in größeren, zusammenhängenden Stücken zu erhalten, da sein Sinterungsvermögen begrenzt ist und die üblichen Bindemittel bei seiner Herstellung naturgemäß verdampfen. Schmilzt

man im Kohletiegel mittels Flammbogen nieder, so wird der Kohlenstoffgehalt wegen der Temperaturunterschiede innen und außen verschieden und das Produkt chemisch und physikalisch inhomogen. Ein in diesen Beziehungen homogenes Material erhält die Voigtländer und Lohmann Gesellschaft (286) durch eine neue Ofenkonstruktion, mittels deren man kilogrammweise Carbid schmelzen kann. Es würde zu weit führen, hier näher auf die Einzelheiten einzugehen, erwähnt sei nur, daß es dabei unter anderem darauf ankommt, beim Abkühlen eine Umlagerung infolge Auftretens einer zweiten Phase zu vermeiden; der nach diesem Verfahren hergestellte sogenannte Volomit von der Härte 9,8 ist aber kein reines Wolframcarbid mehr, sondern ein ziemlich verwickelt zusammengesetztes Produkt.

Goldstein (287) schlägt vor, als Ausgangsmaterial ein Gemisch von Wolframpulver und Diamantstaub zu benutzen und dieses im geschlossenen Ofen zu erhitzen, womit aber die oben angedeuteten Schwierigkeiten durchaus noch nicht völlig behoben sein dürften.

Eine etwas anders zusammengesetzte Masse verwenden Fuchs und Kopietz (288), nämlich 50 bis 60 Proz. Wolfram, 30 bis 40 Proz. Eisen und kleine Mengen Titan, Cer und Kohlenstoff. Ein Teil des Eisens kann für manche Zwecke vorteilhaft durch Chrom ersetzt werden, das man in Form von Ferrochrom zugeben kann; es handelt sich hier wahrscheinlich um das Eisenwolfram- bzw. Chromwolframcarbid. Ein Verfahren der Patent Treuhand Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H. (288a) verwandelt gepulvertes Wolfram mittels kohlenstoffhaltiger Gase in Wolframcarbid mit 3 bis 10 Proz., zweckmäßig etwa 7 Proz. C, das mit höchstens 10 Proz. eines oder mehrerer Metalle der Eisengruppe, und zwar zweckmäßig etwa 5 Proz. Kobalt oder Nickel, gemischt, in Form gebracht und gesintert wird. Für die Formgebung solcher mechanisch ja nahezu unbearbeitbarer Werkstücke haben Pirani und Schröter (288b) elektrolytisches Anätzen angewandt, wobei die unverändert zu haltenden Teile mit einem Überzug aus Lack oder Gummi versehen werden und allgemein die Anordnung der Elektroden der jeweilig gewünschten Form angepaßt wird.

Wie man übrigens aus den Angaben aller Patentschriften entnimmt, ist das Verhältnis von Wolfram zum Kohlenstoffgehalt unbestimmt und wird außerdem nach dem Zustandsdiagramm des Systems W—C (s. S. 104) weitgehend von der Erhitzungstemperatur und den Abkühlungsverhältnissen bei der Herstellung abhängig sein; in Anbetracht der mindestens drei möglichen Carbide mit noch

nicht genau beschriebenen Eigenschaften ein Grund mehr, dieses Gebiet für durchaus noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.

2. Verwendung als Färbemittel.

Die Verwendung von Wolframsäure und ihren Salzen, besonders des Bariumwolframats und der Wolframbronzen als Anstrichfarben, ist wegen des teuren Preises des ersteren und der geringen Deckkraft der Bronzen völlig in den Hintergrund getreten.

Nicht viel verbreiteter dürfte ihre Anwendung in der Keramik sein, wo z. B. Wolframsäure mit Bleisilikat eine intensiv gelbe Farbe gibt, die durch teilweisen Ersatz der Kieselsäure durch Borsäure noch feuriger gemacht werden kann (289). Nach Hertwig (290) gibt die Wolframsäure unter alkalireichen Glasuren weiße, unter kalk- und magnesiahaltigen Glasuren frische rötliche Farben. Tonreiche Glasuren geben infolge Zurückdrängung der weißen Färbung der Alkaliwolframate „Wolframorange", solche mit Mangansalzen und Alkaliwolframaten rote Farben. Weiter schlägt Hertwig (291) vor, auch komplexe Wolframverbindungen mit Borsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure zu verwenden, doch hat man von dem Ergebnis dieser Versuche nichts Besonderes gehört.

In der Anilinfarbentechnik hat Scheurer (292) die Verwendung von Bariumwolframat zur Fixation der basischen Anilinfarbstoffe unter Anilinschwarz vorgeschlagen, ein von Mennicke (293) ausführlich beschriebenes Verfahren, über dessen Anwendung aber dem Verfasser dieser Mitteilungen weitere Veröffentlichungen ebenfalls nicht bekannt sind.

3. Verwendung in der röntgenphotographischen Technik.

Calciumwolframat wird als Fluoreszenzmaterial in der Radioskopie angewandt; es fluoresziert blau und ist besser und wirksamer als Bariumplatincyanür, das es deswegen und aus wirtschaftlichen Gründen fast ganz verdrängt hat.

In der photographischen Technik kann man eine Lösung von Natriumwolframat in Zitronensäure zur Herstellung blauer photographischer Bilder verwenden, die mit Silberlösung verstärkt werden.

4. Natriumwolframat als Flammenschutz- und Seidenbeschwerungsmittel.

Die von früher her bekannte Anwendung des Natriumwolframats als Flammenschutzmittel besteht unverändert fort. Halling-

worth (294) verwendet dazu eine gewöhnliche Seife, die mit Natriumsilikat und kleinen Mengen Natriumwolframat sowie Oleinsäure und Glycerin versetzt ist. Diese Mischung soll nach der Verseifung durch Pottasche besonders zur Imprägnierung von Baumwollgeweben geeignet sein; auf andere Zwecke, z. B. für Wettertücher in Gruben, beziehen sich nach Mennicke (295) verschiedene Patente.

5. Anwendung in der chemischen Technik.

Einige ältere, aber in der Literatur selten erwähnte Anwendungen von Wolframaten gibt ebenfalls Mennicke (296) an, und zwar das Kaliumsalz für die Herstellung künstlichen Orthoklases nach Hautefeuille (297) und für die Fabrikation von Cyankali nach Streatham (298), das Natriumsalz für die Albitherstellung (299) und nach Hautefeuille und Perrey (300) für diejenige des Natriumberylliumsilikats.

Ein galvanisches Element mit einer Lösung von 30 g Na_2WO_4 und 5 g Natriumphosphat in 350 cm³ mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser empfiehlt Eisenmann (301). Die Bildung von p-Dibrombenzol aus Benzol und Brom wird nach Korczynski (302) durch Wolfram und Wolframhexachlorid katalytisch beschleunigt, nicht aber durch das Pentachlorid, entgegen einer von Willgerodt (303) geäußerten Ansicht.

6. Anwendung in der Analysentechnik.

Margosches und Lang (304) fanden, daß bei harten Koksen die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl von mit Wolframsäure imprägniertem Asbest in wenigen Stunden zu bewerkstelligen ist, während bei weniger harten Quecksilberoxyd besser wirkt. Dieselbe Wirkung von WO_3 ist bei Sacharose, Cellulose, Vanillin und deren Verkokungsprodukten vorhanden, so daß die Wirkung mehr von der Art der jeweiligen Bindung des Kohlenstoffs, nicht aber von der vorhandenen Menge abhängt.

Die schon von früher her bekannte Anwendung in der Blutanalyse ist von Folin und Wu (305) für die Bestimmung von Nichteiweißstickstoff, Harnstoff, Kreatinin, Kreatin, Harnsäure und Zucker in Blut ausgebildet worden; die Enteiweißung geschieht durch Verdünnung mit dem siebenfachen Volumen Wasser und Schütteln mit einem Teil einer 10proz. Lösung von $Na_2WO_4 . 2H_2O$ und einem Teil $^2/_3$ n-Schwefelsäure, wobei eine dunkelblaue Fällung auftreten muß. Im jetzt eiweißfreien Filtrat werden die übrigen

Stoffe nach dem gewöhnlichen Verfahren, der Nichteiweißstickstoff z. B. durch Nesslerisierung bestimmt; der Vorteil der Wolframsäure, die übrigens auch als Phosphorwolframsäure angewandt werden kann, bei der Entfernung des Eiweißes ist der, daß die Fällung vollständiger als durch Trichloressigsäure ist, daß weder Kreatinin noch Harnsäure mitgerissen werden und daß man infolge des schnellen Absitzens des Niederschlages diesen auch durch Zentrifugieren trennen kann.

In der Lederindustrie hat Hough (305a) analog wie die Molybdänzahl zur Charakterisierung von Gerbstoffen eine Wolfram- und eine Wolframatzahl vorgeschlagen. Es sei hierfür auf die Orginalliteratur verwiesen.

Cario und Franck (306) benutzten WO_3 als Reagens auf atomaren Wasserstoff. Sie regen in einem Gemisch von molekularem Wasserstoff und Quecksilberdampf durch Bestrahlung mit der Linie 2536,7 A.-E. den letzteren an, der durch Energieabgabe dann die Wasserstoffmoleküle zu atomarem Wasserstoff spaltet. Dieser färbt das im Reaktionsraum angebrachte WO_3 sofort blau, während es von molekularem Wasserstoff bei Zimmertemperatur nicht anreduziert wird.

VII. Nachweis des Wolframs.

A. Qualitativer Nachweis.

Im Gang der qualitativen Analyse bleibt Wolfram als gelbe Wolframsäure bei der Säureaufnahme des geglühten Aufschlusses leicht erkennbar zurück. Durch das Glühen müssen aber organische Substanzen, wie Weinsäure und Oxalsäure, völlig zerstört worden sein, da sie sonst unter Komplexbildung die Wolframsäure in Lösung bringen. Geschieht der Aufschluß mit Ätzalkalien oder Carbonaten, so fällt WO_3 ebenfalls beim Ansäuern der Lösung aus und kann dann in bekannter Weise, z. B. durch Blaufärbung mittels reduzierender Substanzen, identifiziert werden; der zuerst weißliche Niederschlag wird erst nach dem Kochen gelb. WO_3 bleibt in Lösung, falls das Aufschließen mit Alkalisulfid vorgenommen worden war und fällt dann zusammen mit den anderen Metallen der Zinngruppe als braunes WS_3. Alle diese Fällungen werden aber außer durch die ja leicht zu entfernenden organischen Säuren auch durch Phosphor-

säure verhindert, in diesem Falle geschieht der Nachweis mittels Blaufärbung durch reduzierende Stoffe unmittelbar in der sauren Lösung.

Für den Nachweis in Erzen empfiehlt Torossian (307) mehrere besondere Arten der Reduktionsprobe, und zwar zunächst eine trockne. Man verreibt die pulverisierte Probe mittels eines Eisenspatels oder besser noch eines Stückes Aluminiumblech auf einem Blatt Papier, wobei bei Abwesenheit oxydierender Substanzen das Metall einen blauen Stich erhält, der durch Anhauchen verstärkt werden kann. Dieser Nachweis ist möglich in Gegenwart von freiem Schwefel, Flußspat, halogenwasserstoff-, kohlen- und schwefelsauren Alkalisalzen sowie Zinn- und Zinkoxyd, versagt aber in Gegenwart von oxydierenden Substanzen, wie Chromaten, Nitraten und Chloraten. Vermutet man deren Gegenwart, so kann man die Prüfung so ausführen, daß man die Probe mit etwas Aluminiumpulver verreibt und einige Tropfen Wasser und konzentrierte Salzsäure hinzufügt, wodurch die oxydierenden Substanzen infolge Wasserstoffentwicklung unwirksam gemacht werden.

Einen anderen Nachweis sehr geringer Mengen gibt Heath (308) an, der aber nur für säurelösliche Wolframverbindungen anwendbar ist; danach wird die mit Salpeter- und Salzsäure gekochte und vom unlöslichen nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrierte Probe mit etwas Eisessig und einigen Kubikzentimetern folgender Lösung versetzt: 5 g Kupfersulfat in 15 g Wasser; 5 g Zinnchlorür in 10 g Wasser und 2 g Jodkali in 10 g Wasser. Beim Auflösen der mit diesem Lösungsgemisch entstehenden Fällung in Ammoniak entsteht bei Anwesenheit von Wolfram ein charakteristischer roter Ring.

Die je nach der Kristallisationstemperatur verschiedene Kristalltracht von Ammonparawolframat verwendet van Liempt (309) für einen mikrochemischen Nachweis von Wolfram insbesondere in Legierungen. Die Metallprobe wird mit Natriumnitrat geschmolzen, in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert, in starkem Ammoniak aufgelöst und dann auf einem Uhrglase verdunsten gelassen. War Wolfram vorhanden, so kristallisieren am Rande des Uhrglases rhombische Plättchen, mehr nach der Mitte zu dagegen nadelförmige Kristalle an. Es handelt sich hier aber nicht um zwei Modifikationen des Ammonparawolframats, sondern um zwei verschieden zusammengesetzte Salze: die Plättchen bestehen aus 89,1 Proz. WO_3, 5,5 Proz. NH_3 und 5,4 Proz. H_2O, die Nadeln dagegen aus 86,8 Proz. WO_3, 5,4 Proz.

NH_3 und 7,8 Proz. H_2O. Die Bedingung für die Abscheidung der plättchenförmig kristallisierenden Verbindung ist höhere Temperatur, während bei Zimmertemperatur meist ein Gemisch der beiden Kristallarten auftritt, je nach dem Ammoniakgehalt der Lösung.

Eine andere empfindliche Reaktion, die aber sowohl bei Wolfram wie bei Molybdän eintritt, ist von Kafka (310) gefunden worden, und zwar erhielt er eine Blaufärbung beim Zugeben eines Gemisches von Jodkalium, Mercuronitrat und Salzsäure zu einer Lösung von Natriumwolframat, wie er vermutet, auf einer Reduktion durch freiwerdenden Wasserstoff und Bindung des freien Jods durch das Quecksilbersalz beruhend. Pozzi-Escot (311) konnte aber zeigen, daß das Quecksilber das reduzierende Agens ist, denn er erhielt eine allerdings bald wieder verschwindende Blaufärbung auch bei Zufügung eines Kügelchens Quecksilber. Entgegen seinen ersten Angaben fand er später (312), daß Wolframate nur einen blaßblauen, quecksilberhaltigen Niederschlag geben und die Reaktion für Molybdate besser geeignet ist.

Verschiedene organische Substanzen können ebenfalls zur Erkennung des Wolframs dienen; allerdings geben auch häufig andere Metallsauerstoffsalze dieselben Reaktionen. Nach Vivario und Wagenaar (313) treten auf Zusatz von Urotropin zu Wolframaten und Molybdaten in neutraler oder schwach saurer Lösung sehr charakteristische Kristalle auf, während mit Methylenblau nach Monnier (314) auch Vanadinate einen dunkelblauen, stumpfen Niederschlag geben. Auch Toluidin gibt nach Pollard (315) auf Zusatz zu der schwach angesäuerten Lösung eines Wolframats einen Niederschlag, während Gold, Ruthenium, Osmium, Vanadium und Kupfer nur mehr oder weniger starke Färbungen auslösen.

B. Quantitative Bestimmung.

Die Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Wolframs sind in drei Richtungen hin weiter ausgearbeitet worden, einmal nämlich, schneller arbeitende Methoden für den Aufschluß von Erzen und Legierungen zu finden, dann die Trennung von anderen Elementen mit größerer Sicherheit vorzunehmen und drittens die Bestimmung des Wolframs selbst auf möglichst genaue und zugleich auch technisch bequeme Art und Weise, also sowohl maßanalytisch wie auch kolorimetrisch auszuführen.

1. Aufschlußverfahren.

a) Von Erzen. Die Bestimmung von pyritführenden Wolframerzen nach der gewöhnlichen Methode dauert im allgemeinen mehrere Tage; zur Beschleunigung empfehlen Foote und Ransom (316) nach einem von Jean angegebenen, von Fiorentino etwas abgeändertem Verfahren, den Aufschluß mit Kalk und Kochsalz eine Weile gelinde zu erwärmen und dann hintereinander mit Salz- und Salpetersäure bis zum Absetzen des WO_3-Niederschlages zu erhitzen, der dann wie üblich in Ammoniak gelöst, geglüht und als WO_3 gewogen wird.

Einige ebenfalls hierher gehörige Verfahren zur Wolframbestimmung in Konzentraten gibt Hutchin (317) an, die aber auch für reine Wolframerze anwendbar sind. Er unterscheidet:

α) Das Königswasserverfahren (als das beste empfohlen). Die Probe wird mit konzentrierter Salzsäure eingekocht, nach dem Abkühlen mit konzentrierter Salpetersäure bei Siedehitze digeriert und nach dem Erkalten und Verdünnen filtriert. Der Rückstand wird mit verdünntem Ammoniak erhitzt, filtriert, das Filtrat fast zur Trockne eingedampft, im Platintiegel geglüht und als WO_3 gewogen. Den Rückstand vom letzten Filtrat, der in Ammoniak nicht lösliche Wolframsäure enthält, wird mit heißer Natronlauge behandelt, siedend mit Ammonnitratlösung versetzt, mit Salpetersäure beinahe neutral gemacht und in ihm mit Mercuronitrat Quecksilberwolframat gefällt.

Von den bei der Wolframanreicherung vorkommenden Verunreinigungen verursachen die allerdings seltenen Silikate und Arsenate bei diesem Verfahren zu niedrige Werte, während Titan, Tantal, Niob und Arsen als Mißpickel kaum störend wirken.

β) Königswasser und Fällung mit Mercuronitrat. Statt den Rückstand vom Säureaufschluß soweit wie möglich in Ammoniak und erst das darin unlösliche in Natronlauge aufzunehmen, kann man hierin sofort den ganzen Aufschluß in Lösung bringen, die Lösung kurze Zeit mit etwas festem Ammonnitrat kochen, filtrieren, mit Ammonnitratlösung auswaschen und das verdünnte Filtrat mit Salpetersäure zuerst ansäuern und dann mit Ammoniak schwach alkalisch machen. Aus dieser Lösung fällt man das Wolfram durch Zugabe von Mercuronitrat als Mercurowolframat, neutralisiert mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, verjagt durch Ausglühen des Niederschlages alles Quecksilber und wägt dann als WO_3.

γ) Ätznatronbehandlung. Bei manchen Erzen kommt man schneller zum Ziel durch Behandlung auf dem Wasserbade mit einer 25proz. Natronlauge, Zugeben von etwas Natriumsuperoxyd und Fällen mit Mercuronitrat entsprechend dem Verfahren *β*).

δ) Ätznatronschmelzverfahren. Noch schneller und für einige Erze nicht zu vermeiden ist das Schmelzen mit Ätznatron, das im Nickeltiegel unter Zusatz von Natriumsuperoxyd vorgenommen werden muß, Lösen der Schmelze in Wasser und Fällen mit Mercuronitrat wie bei *β*).

Ein völlig neues Verfahren wenden, wie schon unter „Erzaufbereitung“ erwähnt, Jannasch und Leiste (318) zur Trennung des Wolframs von Elementen mit nicht flüchtigen Chloriden an, nämlich die Destillation mit Tetrachlorkohlenstoff. Dabei entstehen je nach der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit verschiedene Chlorierungsstufen des Wolframs, die in der Vorlage aufgefangen und mit Alkalien oder besser noch mit Säuren zersetzt werden können. Bei letzteren vermeidet man nämlich die Bildung von nicht fällbarer Metawolframsäure und kann durch Glühen des erhaltenen Niederschlages WO_3 quantitativ zur Wägung bringen. Das Verfahren ermöglicht auch durch geeignete Wahl der Temperatur eine Trennung von Elementen mit leicht flüchtigen Chloriden, z. B. Blei, ist also für die Plumbitanalyse geeignet.

b) Aufschluß von Legierungen. Neue Verfahren zum Aufschluß von Legierungen sind nicht bekannt geworden, höchstens wäre zu erwähnen, daß Dittler und von Graffenried (319) vorschlagen, beim alten Fieberschen Verfahren mit Natriumsuperoxyd statt nacheinander mit Salzsäure und Kaliumnatriumcarbonat aufzuschließen. Es soll dabei mit der etwa siebenfachen Menge Superoxyd bis fast zum Festwerden der Schmelze über freier Flamme des Teclubrenners im Eisentiegel erhitzt und dadurch neben Wolfram besonders Zinn in Lösung gebracht werden.

Besonders für Ferrowolfram geeignet ist die Bestimmung nach Löwy (320), wonach $\frac{1}{2}$ g Substanz mit 4 g Ammonsulfat und 4 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure entweder im Porzellan- oder auch im Platintiegel, der dabei nicht angegriffen wird, bis zur völligen Umsetzung vorsichtig erhitzt werden, was nach ein bis zwei Stunden eintritt; die Masse wird dann mit Wasser aufgeweicht, in einer Porzellanschale mit 1 cm^3 konzentrierter Salpetersäure bis zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 25 cm^3 Salzsäure von der Dichte 1,19 kurze Zeit gekocht. Jetzt setzt sich nach dem Erkalten die reine gelbe Wolframsäure ab, die mit kalter, im Verhältnis 1 : 5

verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden muß; das Filtrat wird bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen eingedampft, mit so wenig Wasser und Ammoniak versetzt, daß das Eisen gerade ausfällt, mit 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure angesäuert, dann zur Trockne eingedampft, mit heißer, 1 : 5 verdünnter Salzsäure aufgenommen und der beim Kochen sich absetzende kleine Rest Wolframsäure abfiltriert, während im Filtrat die jetzt noch vielleicht vorhandenen 2 bis 3 mg WO_3 durch eine abermalige Behandlung getrennt werden können. Alle Wolframtrioxydniederschläge werden dann gesammelt und im Platintiegel an der Luft geglüht und gewogen; bei Anwesenheit von Kieselsäure wird jetzt mit Flußsäure abgeraucht, was reine Wolframsäure ergibt, während in den Filtraten der vorigen Fällungen das Eisen wie üblich bestimmt wird.

Die Bestimmungsform ist bei dem Verfahren von Marinot (321) dieselbe wie bei Löwy, nur verwendet er zum Aufschluß Salpetersäure, die dann mit Schwefelsäure abgedampft wird. Dieses Verfahren soll besonders bei Wolframstrahl und Roheisen mit Nutzen zu verwenden sein.

Das vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (322) vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung des Wolframs in Ferrowolfram schreibt vor, ½ g der fein gepulverten Substanz zunächst vorsichtig im Platintiegel zu rösten, dann mit 6 g Kaliumnatriumcarbonat aufzuschließen und nach dem Auslaugen mit Wasser den ausgewaschenen Rückstand wieder ebenso zu behandeln, worauf dann die filtrierten Lösungen mit Ammoncarbonat und einigen Tropfen Alkohol zum Sieden erhitzt werden; dabei fallen die Oxyde des Aluminiums, Siliciums und Mangans aus, werden nach zwei Stunden abfiltriert und mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat und Waschwasser werden mit Salpetersäure unter Verwendung von Methylorange neutral gemacht, die Kohlensäure durch Siedenlassen verjagt und die Wolframsäure in bekannter Weise mit Mercuronitrat gefällt, wobei Ammoniak zugesetzt wird, bis der Niederschlag eine Graufärbung beibehält. Falls man Chrom im Ausgangsmaterial hat, so muß jetzt der Niederschlag mit einem Kaliumnatriumcarbonatgemisch noch einmal aufgeschlossen und das Chrom mittels Natriumthiosulfat bestimmt werden.

2. Bestimmung des Wolframs.

a) Gravimetrische Verfahren. Einige neue Verfahren beruhen darauf, die langwierige und nicht immer vollständige Ab-

scheidung von WO_3 aus der sauren Lösung dadurch schneller und sicherer zu gestalten, daß man sie an ein organisches Radikal bindet, mit dem sie eine unlösliche salz- oder komplexartige Verbindung eingeht.

Eine darauf basierende Schnellmethode, die in einer halben Stunde gut ausführbar ist, hat Beliaeff (323) ausgearbeitet. Danach wird ½ g der Probe (im Falle von Legierungen mit wenig Wolfram bis 7 g) als fein gemahlenes Pulver mit 20 cm³ konzentrierter Salzsäure fünf Minuten lang erwärmt, dann fünf bis zehn Tropfen Flußsäure hinzugefügt, etwa eine Minute aufgekocht und nach Zusatz von 3 cm³ konzentrierter Salpetersäure zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird mit etwas weniger Säure noch einmal ebenso behandelt und die Trockensubstanz mit 15 cm³ konzentrierter Salzsäure aufgenommen, wobei außer WO_3 alle anderen Bestandteile in Lösung gehen; nach dem Verdünnen mit heißem Wasser wird ein aliquoter Teil mit einer 5proz. Lösung von salzsaurem Chinin in 10proz. Salzsäure hinzugefügt und nach dem Umschütteln durch einen Goochtiegel aus Platin filtriert, der Niederschlag mit 10proz. Salzsäure und zweimal mit heißem Wasser ausgewaschen, bis er eisenfrei ist; nach dem Trocknen und Glühen kommt das Wolfram als WO_3 zur Wägung.

Statt des Chinins verwendet Tschilikin (382) Cinchonin, und zwar wird nach Fiorentino (324) zunächst 1 g Ätznatron im Eisentiegel mit etwas Holzkohle geschmolzen und nach dem Abkühlen ½ bis 1 g des gepulverten Erzes und noch etwas Holzkohle hinzugefügt; das Gemisch wird zunächst auf kleingestellter Flamme, später bei Rotglut höchstens 10 Minuten geschmolzen und die Schmelze in eine eiserne Schale abgegossen, die in Wasser schwimmt; der Tiegel wird ausgekocht und mit dem Schaleninhalt zusammen in kochendem Wasser gelöst, man fügt jetzt 5 g Ammoncarbonat hinzu, filtriert, wäscht den Rückstand mit sehr verdünnter Natronlauge, kocht nach Zugabe von 30 Tropfen konzentrierter Salzsäure wenige Minuten und fällt mit 8 bis 10 cm³ einer wässerigen Cinchoninlösung, die 30 g Cinchonin und 50 cm³ konzentrierte Salzsäure in 250 cm³ enthält. Man läßt 24 Stunden absitzen, filtriert, wäscht den Niederschlag mit einer verdünnten Cinchoninlösung, die nur 30 cm³ der vorigen Lösung und konzentrierte Salzsäure auf 1 Liter enthält, und dann, aber nur einmal, mit kaltem Wasser aus und erwärmt den Niederschlag mitsamt dem Filter in demselben Glase, in dem die Fällung vorgenommen wurde, mit 8 bis 10 cm³ Ammoniak und 25 cm³ Wasser einige Minuten, wäscht nach dem

Filtrieren mit sehr verdünntem Ammoniak aus, löst nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks wieder in zwei bis drei Tropfen Salzsäure und fällt noch einmal mit 8 bis 10 cm^3 der konzentrierten Cinchoninlösung, läßt aber jetzt nur zwei Stunden stehen, filtriert und wäscht im übrigen den Niederschlag so wie das erstemal aus. Er wird nach dem Trocknen auf dem Filter verascht und als WO_3 zur Wägung gebracht.

Gutbier und Weise (325) bestimmen die Wolframsäure mit Nitron. Dazu wird eine Alkaliwolframatlösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure siedend heiß mit Nitronacetat gefällt, wobei sich Nitronwolframat als voluminöser, weißer Niederschlag abscheidet; er wird nach dem Trocknen gelblich, was dem üblichen Ammoniakgehalt der Laboratoriumsluft zuzuschreiben ist. Das erhaltene Nitronwolframat ist in Wasser, sowie in verdünnter Essigsäure, Alkohol und anderen Lösungsmitteln äußerst wenig löslich, wird aber durch sie zersetzt. Daher darf man nach der Fällung den Niederschlag höchstens einmal aufkochen und muß dann sofort abkühlen, sonst wird die überstehende Flüssigkeit trübe. Das Auswaschen erfolgt zweckmäßig mit einer 0,4proz. Nitronacetatlösung, worauf der Niederschlag durch Glühen an der Luft in WO_3 verwandelt wird.

Eine Differenzmethode, um Wolfram neben Zinn und Siliciumdioxyd zu bestimmen, kann man nach Erlich (326) so ausführen, daß die Probe in Salzsäure unter Zusatz von Eisenchlorid gelöst wird, wobei alle Elemente außer den oben genannten in Lösung gehen; der Niederschlag wird jetzt wie üblich gewogen, dann mit Bisulfat aufgeschlossen und wie zuerst behandelt, dann mit Ammoniak zum Sieden erhitzt, mit Brom oxydiert und mit Ammoncarbonat gefällt, wobei Wolfram wieder in Lösung bleibt, Zinn und Silicium aber gefällt und durch Wägen bestimmt werden. Ihr Gewicht ergibt, von dem des ersten Niederschlages abgezogen, den Gehalt an WO_3.

b) Volumetrische Bestimmung. Die volumetrischen Bestimmungen haben insofern besonderes Interesse, als sie meist schneller ausführbar und deshalb für größere Betriebe von nicht zu unterschätzender Bedeutung sind. Es sind jedoch beim Wolfram nur wenige Verfahren bekannt, von denen das eine auf der Oxydation von Wolframtetrachlorid, das andere auf einer indirekten Titration beruht.

Mittels des ersteren Verfahrens kann man, wie Schröder (327) beschrieben hat, nach Knecht und Hibbert zunächst Wolframsäure in stark salzsaurer Lösung mit Zink zu dem blauen WCl_4

reduzieren, das dann mit Eisenalaunlösung titriert wird. Dabei färbt sich die Lösung zuerst blau, um dann farblos oder gelblich zu werden. Man kann entweder diesen Farbumschlag als Indikator benutzen oder mittels Rhodankali den ersten Tropfen überschüssigen Alauns feststellen.

Eine andere, wohl von Lavers (328) stammende Methode ist von Fiorentino (324) näher beschrieben worden; sie beruht auf der Fällung von Bleiwolframat beim Zusatz von Bleiacetat und Zurücktitrieren des Überschusses an letzterem. Danach wird, falls lösliche Salze vorliegen, eine Probe davon mit verdünntem Ammoniak übergossen, bis zum Auflösen erwärmt, mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Ammoniak wieder neutralisiert. Dann fügt man in der Siedehitze aus der Bürette eine Bleiacetatlösung unter ständigem Umschütteln in geringem Überschuß hinzu und titriert nach dem Aufkochenlassen den Bleiüberschuß mittels einer Ammonmolybdatlösung zurück. Liegen Wolframerze vor, so muß man sie zunächst aufschließen, die störenden Bestandteile entfernen und dann das Wolfram auf dieselbe Art bestimmen.

c) Kolorimetrische Bestimmung. Es ist im Prinzip nur ein kolorimetrisches Verfahren, das von Schoeller und Powell (329) bekannt, das auf dem Farbvergleich des bei Zusatz organischer Substanzen in Lösung bleibenden blauen Oxyds beruht. Andere störende Oxyde müssen dabei zunächst entfernt werden. Dies geschieht z. B. durch Lösen des Bisulfataufschlusses in Weinsäure, Abfiltrieren vom Unlöslichen, Ammoniakalischmachen des Filtrats und Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme; dadurch werden Eisen, Mangan und die Metalle der Kupfergruppe ausgefällt; ein aliquoter Teil des Filtrats wird dann nach dem Auffüllen mit Salzsäure schwach angesäuert und erwärmt, bis sich die Sulfide koaguliert und abgesetzt haben, die aus den Metallen Molybdän, Vanadium, Arsen, Antimon und Zinn bestehen können. Jetzt sind nur noch Aluminium, Titan, Phosphorsäure und Calcium in Lösung, die nicht schaden, wenn man die aufgefüllte und abfiltrierte Lösung mit Zink oder Zinnchlorür reduziert und an der Intensität der eintretenden Färbung den Wolframgehalt ermittelt.

Als Reduktionsmittel kann man nach Travers (330) auch Titanchlorür verwenden; danach ist die Färbung übrigens auch stark von der Acidität der Lösung abhängig; das Verfahren ist bei einem Wolframgehalt unter 1 Proz. gut anwendbar, z. B. 1 mg WO_3 in 200 cm^3 Flüssigkeit. Als Vergleichsflüssigkeit dienen Natriumwolframatlösungen von bekanntem Gehalt. Die blaue Färbung

hält sich bei geringerer Konzentration besser, nämlich bis zu einer halben Stunde, als bei stärkerer, wo ziemlich rasch Koagulation eintritt.

3. Trennung des Wolframs von anderen Elementen.

a) Trennung von Molybdän. Die Trennung des Wolframs von dem ihm chemisch am nächsten verwandten Molybdän geschieht nach Marbaker (331) in der gemeinsamen Lösung der Natriumsalze durch Zusatz in der Siedehitze von einer Lösung von 50 g $SnCl_2$ mit H_2O in 200 cm^3 konzentrierter Salzsäure in einer Menge, daß 20 cm^3 Lösung auf 0,15 g WO_3 kommen. Nach dem Aufkochen läßt man das gefällte blaue W_2O_5 absitzen, dekantiert und wäscht mit 25proz. Chlorkaliumlösung so lange aus, bis man im Filtrat mittels Zink und Rhodan kein Molybdän mehr nachweisen kann. Das W_2O_5 wird verbrannt und als WO_3 gewogen, während in der Restflüssigkeit das Molybdän nach einer der üblichen Methoden bestimmt werden kann.

Auf einem ganz anderen Wege erreicht Merrill (332) dieselbe Trennung, nämlich durch Anwendung von Selenoxychlorid. Man fällt die Oxyde, glüht sie und behandelt sie mit einer Lösung von fünf Teilen Selenoxychlorid und einem Teil Schwefelsäure, wobei das MoO_3 unter Komplexbildung in Lösung geht, während das WO_3 ungelöst bleibt, wenn es gut geglüht war. Um beim Auswaschen Wolframverluste durch Kolloidalisierung zu vermeiden, wird Auswaschen mit heißer 10proz. Ammonnitratlösung empfohlen.

b) Trennung von Arsen, Antimon und Vanadium. Als zweitwichtigste Trennung kommt die von den genannten Elementen in Frage, die wegen des Auftretens komplexer Wolframsäuren schwierig durchzuführen ist.

Falls nur sehr wenig Arsen vorhanden ist, und zwar mehr als 0,2626 WO_3 : 0,064 As, führen Dieckmann und Hilpert (333) die Komplexverbindung durch Zusatz von Phosphorsäure in die entsprechende Wolframphosphorsäure über und destillieren in bekannter Weise das Arsen im Salzsäurestrom über, nachdem man die Reduktion zu arseniger Säure durch Kupferbromür oder -chlorür unter Zugabe von etwas Bromkali vorgenommen hat. Das Verfahren gibt auch bei sehr wechselnden Mengenverhältnissen gute Ergebnisse.

Sweeny (334) fand, daß dasselbe Verfahren auch bei den komplexen Antimono- und Vanadinowolframaten sowie dem Kalium- und Mercurosalz der Bismutico-Wolframsäure anzuwenden ist.

c) Trennung von Zinn. Die Trennung des Wolframs vom Zinn bewirken Dittler und von Graffenried (319) dadurch, daß sie das Schmelzgut des Natriumsuperoxydaufschlusses lösen und in einem aliquoten Teil das Wolfram mittels Mercuronitrat, in einem anderen das Zinn durch Fällen mit Schwefelwasserstoff ausfällen, wobei durch einen Zusatz von Natriumphosphat ein Mitfällen von WO_3 infolge Bildung einer löslichen komplexen Phosphorwolframsäure verhindert wird. Lubatti (335) schließt mit Kaliumpyrosulfat auf, wobei Wolfram in Lösung geht, und behandelt den zinnhaltigen Rückstand mit einem Gemisch von Zink und Zinkoxyd, reduziert die erhaltene Stannilösung mit metallischem Antimon und titriert das Zinn jodometrisch.

d) Trennung von Kupfer, Silber, Quecksilber und Blei. Die Abscheidung von elektrolytisch ausfällbaren Metallen wie Kupfer, Silber, Quecksilber und Blei kann nach Mac Cay und Furman (336) aus einer salpeterflußsauren Lösung von Wolframsäure (ebenso wie übrigens auch von Molybdänsäure) erfolgen, da diese durch den Strom nicht abgeschieden wird.

e) Trennung von Titan. Titansäure fällt bei der Erzanalyse zusammen mit Eisenoxyd aus, und zwar ist die Fällung nach Fenner (337) dadurch leicht vollständig zu gestalten, daß man nach dem Auflösen der Schmelze die Lösung kurze Zeit aufkocht und erst kalt filtriert. Im alkalischen Filtrat prüft man dann auf Freiheit von Titan mittels Ansäuern mit Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd.

f) Analysengang in Gegenwart von Wolfram. Eingehende Untersuchungen über den Analysengang in Gegenwart von Wolfram hat Arnold (338) angestellt. Zur Lösung des Aufschlusses fügt man danach zunächst 50proz. Weinsäure und dann so viel Salzsäure hinzu, daß nur 4 Proz. freie Säure vorhanden sind, wodurch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff das Wolfram in Lösung bleibt und die Trennung der Schwefelwasserstoffgruppe wie sonst erfolgen kann. Vor der Fällung der Schwefelammongruppe wird die Wolframsäure ausgefällt, und zwar durch Einfließenlassen der alkalisch gemachten heißen Lösung in dünnem Strahl in siedende Salzsäure, wobei der größte Teil der Wolframsäure als grobkörniger Niederschlag ausfällt und abfiltriert werden kann. Das Filtrat davon wird zur Trockne verdampft, die Weinsäure durch Glühen zerstört und aus der Lösung des Rückstandes die Schwefelammongruppe und die Erdalkalien wie üblich gefällt; eine kleine noch in Lösung befindliche Menge Natriumwolframat stört dabei nicht.

VIII. Verbindungen des Wolframs.

Das Wolfram tritt in allen Wertigkeitsstufen von zwei bis sechs auf, wenn auch von der untersten Stufe nur die Halogenverbindungen mit Ausnahme derjenigen des Fluors bekannt sind.

Die Verbindungen der höheren Wertigkeitsstufen zeichnen sich ähnlich wie die verwandten des Chroms und Molybdäns durch ihre Fähigkeit aus, komplexe Verbindungen zu bilden. Die Verwandtschaft zu den entsprechenden Verbindungen der Elemente mit niederem Atomgewicht in derselben Gruppe des periodischen Systems, also zum Schwefel, Selen usw. äußert sich zum Teil im Isomorphismus der Salze, der aber nicht so ausgeprägt ist wie beim Molybdän.

Eine ausführliche Darstellung der Chemie der Wolframverbindungen auf systematischer Grundlage ist von Koppel (332) gegeben worden, der wir uns in der vorliegenden Ergänzung der früheren Ergebnisse im wesentlichen anschließen wollen. Danach fällt beim Wolfram im Gegensatz zu anderen Elementen auf, daß sich bei Synthesen immer mehrere Wertigkeitsstufen gleichzeitig bilden und diese nicht durch ein bestimmtes Temperaturgebiet voneinander getrennt sind. Dies gilt auch für die Reduktion von WO_3 durch Wasserstoff, die ja ungefähr gleichzeitig über die verschiedenen Reduktionsstufen hinübergreifend bis zum Metall erfolgt, was nach Biltz (340) mit der ungefähr gleich großen Bildungs- bzw. Dissoziationswärme der Oxyde zusammenhängt, dem wahrscheinlich Analogiefälle bei den anderen Verbindungsarten entsprechen. Man kommt jedoch nach den neueren Untersuchungen Chaudrons (341) sowie Wöhlers und seiner Mitarbeiter (196) zu einer Trennung der verschiedenen Oxyde, wenn man außer der Temperatur im Einklang mit der Phasenlehre auch die Partialdrucke der bei der Reduktion vorkommenden Gase, in diesem Falle also Wasserstoff und Wasserdampf, berücksichtigt.

A. Verbindungen des zweiwertigen Wolframs.

Außer dem schon früher bekannten Wolframdichlorid und -dijodid ist noch das Dibromid zu erwähnen.

1. Wolframdichlorid.

Hill (343) untersuchte die Frage, ob das Dichlorid ähnlich wie das entsprechende Molybdändichlorid mit Halogenwasserstoff-

säuren Anlagerungsprodukte gibt, die auf die Konstitutionsformel W_3Cl_6 schließen lassen würden; er konnte in der Tat durch Einwirkung von Natriumamalgam auf WCl_6, Extraktion mit Salzsäure, Ausfrieren des Chlornatriums und Umkristallisieren gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $\mathbf{W_3Cl_6 . HCl . 4,5\, H_2O}$ feststellen. Die Nadeln sind in Alkohol, Aceton und Eisessig löslich, zersetzen sich allmählich unter Bildung einer zitronengelben, in Wasser unlöslichen amorphen Masse, die durch Salzsäure wieder zurückverwandelt werden kann, und lösen sich in Wasser unter hydrolytischer Spaltung und Bildung eines zuerst gelben, dann schwarzen Niederschlages. Die Verbindung wird von Salpetersäure zu WO_3 oxydiert, während sich mit Ätzkali eine zuerst klargelbe, später tiefbraun werdende Lösung bildet, die dann mit schwachen Säuren einen schwarzen, gelatinösen Niederschlag gibt.

Die Zweiwertigkeit des Wolframs wurde durch Titration der frisch alkalischen Lösung mit Jod bewiesen. Dagegen war alles Chlor, im Gegensatz zur entsprechenden Molybdänverbindung, im dissoziierten Zustande anwesend, ein Radikal, etwa W_3Cl_4'', ist also mindestens sehr unbeständig.

2. Wolframdibromid.

Roscoe (344) stellte $\mathbf{WBr_2}$ durch Reduktion des Pentabromids im Bade von geschmolzenem Zinkchlorid mittels Wasserstoff dar, wobei ein blauschwarzer Rückstand verblieb, der sich ähnlich wie das Chlorid verhält.

3. Wolframdijodid.

Ebenfalls schon von Roscoe (344) stammt ein Verfahren der Herstellung aus den Elementen, nach dem über Wolframpulver bei Rotglut Joddämpfe geleitet werden. Bezüglich der Eigenschaften dieser Verbindung fanden Rosenheim (345) und Dehn (346), daß sie von wässeriger Alkalirhodanidlösung mit grüner Farbe aufgenommen wird.

B. Verbindungen des dreiwertigen Wolframs.

Von dieser Wertigkeitsstufe sind nur Chloride, und zwar ausschließlich deren Anlagerungsprodukte mit Alkalichloriden bekannt. Als erster erhielt Bernhardi-Grisson (347) durch elektrolytische Reduktion alkoholisch-wässeriger oder flußsaurer Wolframsäurelösungen rotviolette Flüssigkeiten, in denen nach Titration mit Permanganat oder ammoniakalischer Silberlösung dreiwertiges

Wolfram vorhanden war. Doch ließen sich Verbindungen daraus wahrscheinlich wegen zu geringer Konzentration in festem Zustande nicht herstellen. Rein chemisch gelangte Olsson (348) zu diesem Ziel, der mit Zinn eine Wolframsäurelösung reduzierte; diese wird durch Auflösen von 10 g $WO_3 . H_2O$ in heißer konzentrierter Lösung von 7,5 g Kaliumcarbonat, Verdünnen des Filtrats auf 17,5 cm^3 und schnelles Zugeben zu 250 cm^3 siedender rauchender Salzsäure in kleinen Teilen hergestellt; nach dem Abkühlen auf 0^0 und Stehenlassen filtriert man vom auskristallisierten Chlorkalium durch Asbest ab und erhält eine etwa 4proz. WO_3-Lösung, die frei von Metawolframat ist und nach den Untersuchungen von Collenberg und Guthe (349) hauptsächlich $\mathbf{WO_2Cl_2}$ oder das komplexe Anion $\mathbf{WO_2Cl_3'}$ enthält. Diese Lösung wie auch die des entsprechenden Natriumsalzes hält sich bei Ausschluß von Feuchtigkeit wochenlang. Sie wird durch Zusatz von Zinn (1 g auf 10 cm^3 der Lösung) zuerst bei Zimmertemperatur, nach dem Farbenübergang von Hellblau zu Rotviolett auf dem Wasserbade bei 45^0 behandelt, wobei die Färbung über Blutrot nach Gelbrot umschlägt und sich kleine gelbgrüne Kristalle abzuscheiden beginnen. Nach 1½stündigem Erwärmen schlämmt man das Zinn fort, leitet in das mittels einer Kältemischung gekühlte Reaktionsgemisch Salzsäure bis zur Sättigung und läßt zwei Tage lang absitzen. Die Kristalle werden nach dem Abnutschen mit Salzsäure und Alkohol gewaschen und in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet. Sie haben die Zusammensetzung $\mathbf{K_3W_2Cl_9}$.

Ähnlich gehen Rosenheim (345) und Dehn (346) vor, nur daß sie als Ausgangslösung 1 kg rauchender, unter Einleiten von Chlorwasserstoff auf 100^0 erhitzter Salzsäure eine Aufschlämmung von 50 g K_2WO_4 in 15 cm^3 Wasser zusetzen, die man nach dem Auflösen und Abkühlen auf 60^0 mit 25 g granuliertem Zinn reduziert. Man erhält dann eine tiefgrüne Lösung, die man filtriert und wie bei Olsson behandelt.

Auf entsprechende Weise läßt sich das Ammonsalz $\mathbf{(NH_4)_3W_2Cl_9}$ herstellen, die Rubidium-, Cäsium- und Thallosalze durch Doppelzersetzung in schwach salzsaurer Lösung. Sie alle haben die Bruttoformel $R_3W_2Cl_9$ und bilden gelbgrüne, hexagonale, tafelförmige Kristalle, nur das Thalliumsalz ein rotbraunes, trocken rotgelbes Kristallpulver. Die Wasserlöslichkeit ist beim Ammonsalz am größten, das Thalliumsalz ist schon so gut wie unlöslich. Sie sind mit Einschluß des letzteren ferner löslich in verdünnter heißer Salzsäure (nicht in konzentrierter), in stark verdünnter Natronlauge und mit roter Farbe in Pyridin, während andere organische Lösungsmittel nicht

lösen. In konzentrierter Lösung sind die Salze braun, in verdünnter gelblichgrün; die Lösungen besitzen aber keine charakteristischen Absorptionsstreifen, sondern zeigen nur diffuse Absorption. Nicht absorbiert werden die Wellenlängen zwischen 700 und 500 $\mu\mu$. Die Lösungen sind an der Luft nicht sehr haltbar, sondern zersetzen sich bald unter hydrolytischer Spaltung und Oxydation, was man an dem Verschwinden der Färbung erkennt. Ammoniak und Alkalilaugen geben mit konzentrierten Lösungen rote bis rotbraune Fällungen, die ebenso beim Kochen der Lösungen ohne Zusätze auftreten. Rhodansalze geben keinen Niederschlag, freie Rhodanwasserstoffsäure färbt schnell tiefrot, eine Färbung, die man mit Äther als rotes Öl ausschütteln kann.

Die Konstitution, insbesondere der Unterschied zwischen den gelbgrünen und den roten Verbindungen wurde von Olsson-Collenberg und Backer (350) aufgeklärt. Sie elektrolysierten mittels verschiedener Kathoden die oben erwähnten Lösungen von Alkaliwolframaten in Salzsäure, die sich in einer Tonzelle befanden, während als Anolyt konzentrierte Salzsäure diente, und bestimmten die erhaltenen Wertigkeitsstufen durch Titration mit Permanganat in Abhängigkeit von der Natur der Kathode, der Temperatur und der Stromdichte.

Danach führt eine Platinkathode niemals weiter als bis zur fünfwertigen Stufe, während mit Quecksilber wegen seiner größeren Wasserstoffüberspannung oberhalb 45^0 und bei bestimmter Stromdichte die vierwertige Stufe beim Kaliumsalz erreicht wird. Dann aber wird infolge Bildung eines kathodischen Diaphragmas unter Kristallabscheidung die Diffusion des Katholyten und damit auch die weitere Reduktion gehemmt. In der Lösung des Natriumsalzes dagegen, dessen Komplexsalze mit den niederen Wolframderivaten, soweit bekannt, viel leichter löslich sind, tritt keine Diaphragmabildung und daher vollständige Reduktion zum dreiwertigen Chlorid ein, wenigstens bei Temperaturen zwischen 15 und 18^0. Das Kaliumsalz kann dann unter Verwendung einer Bleikathode und höherer Stromdichte (zur Vermehrung der Wasserstoffabscheidung), nämlich bei 0,064 A/cm^2 bei 18^0 quantitativ bis zum Farbumschlag in Rotviolett reduziert werden, während zwischen 35 und 50^0 bei derselben Stromdichte die Lösung sich gelbbraun färbt und beim Abkühlen ebenso gefärbtes kristallisiertes $K_3W_2Cl_9$ ausscheidet. Die rote Verbindung kann in Form ihres Rubidiumsalzes durch schnelles Zugeben von Rubidiumchlorid zum Katholyten ausgefällt werden, sie hat gereinigt die Zusammensetzung $\mathbf{Rb_2WCl_5 . H_2O}$, während

die entsprechende Cäsiumverbindung nicht genügend gereinigt werden konnte, da die roten Lösungen dazu neigen, in die gelbgrünen mit dem Ion W_2Cl_9''' überzugehen, und noch schneller wie diese oxydiert werden. Diese stärkere Reduktionsfähigkeit äußert sich schon beim Einbringen von Platin oder feingepulvertem Quarz, wobei H_2-Entwicklung eintritt, und beruht auf der geringeren Komplexität des rotvioletten Ions. Ebenso wie mit Bleikathoden kann die Natriumwolframatlösung auch mit Zinn zur dreiwertigen Stufe reduziert werden, nicht dagegen mit Kupfer als Kathode, während Cadmium rein chemisch wirkt. Immer muß aber die Temperatur oberhalb 16^0 liegen. Dieselbe Abhängigkeit zeigt sich auch beim Ausgehen von schwach salzsauren Lösungen, also Metawolframaten, die ebenfalls vollständig zur dreiwertigen Stufe reduziert werden können; diese Lösungen gehen aber an der Luft schon in ein bis zwei Tagen in die vierwertige Stufe über.

Von $K_3W_2Cl_9$ haben Collenberg und Sandved (351) in jüngster Zeit mehrere anorganische und organische Komplexverbindungen hergestellt.

C. Verbindungen des vierwertigen Wolframs.

1. Wolframtetrachlorid.

Von den Umsetzungsmöglichkeiten des Wolframtetrachlorids ist nachzutragen, daß es nach Davis (352) mit Schwefelstickstoff zu einer Verbindung $\mathbf{WCl_4 . N_4S_4}$, braunen, sich schnell zersetzenden Kristallen zusammentritt.

Ein Doppelsalz, $\mathbf{K_2W(OH)Cl_5}$, erhielt Olsson (348) durch Reduktion mit Zinn der oben beschriebenen salzsauren Wolframsäurelösung in der Kälte, wenn die Reduktion nur bis zum Vorhandensein der rotvioletten Färbung fortgesetzt wird. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff scheidet sich dann ein dunkelgrünes, im durchfallenden Licht rotbraunes Pulver aus, das in quadratischen Tafeln kristallisiert und der obigen Zusammensetzung entspricht. Dasselbe Salz erhielten Collenberg und Backer (350) auch bei der elektrolytischen Reduktion derselben Lösung mittels einer Quecksilberkathode ebenfalls durch Einleiten von Salzsäure. Es oxydiert sich rasch an feuchter Luft, löst sich in Wasser mit einer Farbe ähnlich wie Kaliumpermanganat, die Lösung oxydiert sich bald unter hydrolytischer Spaltung und wird von Alkalihydroxyden zu Niederschlägen ausgefällt, die sich schnell zu Wolframsäurehydrat oxydieren.

2. Cyanverbindungen des vierwertigen Wolframs.

Ähnlich wie Molybdän bildet das Wolfram komplexe Cyanverbindungen, die auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden können. Rosenheim und Dehn (345) benutzten als Ausgangsmaterial eine elektrolytisch bis zur Dreiwertigkeit reduzierte komplexe 12-Wolframsäure-Kieselsäure in stark salzsaurer Lösung, die nach Neutralisation mit Alkalihydroxyd unter Zusatz von Kaliumcyanid eingedampft wird; daraus scheidet sich zunächst Kaliumchlorid, durch Zusatz von Cadmiumacetat und Essigsäure ein schmutzig gelber, in Wasser und Säure nicht, in Ammoniak klar löslicher Niederschlag ab. Die ammoniakalische Lösung wird mit Ammoniak in der Kälte gesättigt und scheidet darauf ein 3-Amin-Cadmiumwolframcyanid, $[Cd(NH_3)_3] \cdot [W(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$, aus, das durch sehr verdünnte Schwefelsäure in das reine Cadmium-Wolframcyanid und mittels Kaliumcarbonats in das Kaliumdoppelsalz umgewandelt werden kann. Olsson-Collenberg (353), der fast gleichzeitig zu denselben Ergebnissen gelangte, benutzte als Ausgangsmaterial ebenfalls ein Salz des dreiwertigen Wolframs, $K_3W_2Cl_9$, das in sauerstofffreiem kalten Wasser gelöst und auf dem Wasserbade langsam mit Cyankaliumpulver versetzt wird, wobei die grüne Färbung in Rot übergeht. Nach dem Eindampfen und Absaugen des abgeschiedenen Chlorkaliums verdünnt man, setzt noch warm 95proz. Alkohol zu und kühlt in einer Kältemischung ab, wobei sich das Kaliumsalz in hellgelben, glänzenden Kristallschuppen abscheidet, die durch mehrmaliges Umfällen aus der wässerigen Lösung mit Alkohol gereinigt werden.

Dieses Salz enthält das vierwertige Radikal $[W(Cl)_8]''''$ des vierwertigen Wolframs, das Ion gibt nicht die Blausäurereaktion und ist sowohl als freie Säure als auch in zahlreichen Salzen bekannt und darstellbar. Die letzteren kristallisieren in gelben, meist doppelbrechenden Kristallen, die wenig löslichen von ihnen bilden kristallinische und amorphe Niederschläge. Sie sind bis auf die hygroskopische freie Säure und das Natriumsalz luftbeständig, die Alkali-, alkalischen Erd- und Magnesiasalze sowie die freie Säure sind in Wasser leicht, das Thalliumsalz weniger löslich, während Cadmium- und Zink- sowie die Schwermetallsalze unlöslich sind. Mit diesen gibt das Radikal die entsprechenden Salze mit verschiedenem Kristallwassergehalt und mit charakteristischen Fällungen, nämlich gelb bis gelbweiß mit Ag, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$, einen blauvioletten Niederschlag mit $Cu^{\cdot\cdot}$, einen roten mit $Co^{\cdot\cdot}$ und einen grünen mit $Ni^{\cdot\cdot}$.

Der Komplex ist beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien und wird erst von heißer konzentrierter Salpetersäure oder Schwefelsäure zu WO_3 zersetzt. Kaliumpermanganat oxydiert in schwefelsaurer Lösung das Ion $[W^{IV}(CN)_8]''''$ zu $[W^{V}(CN)_8]'''$. Die Wertigkeit kann durch die Menge des aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung abgeschiedenen Silbers bestimmt werden, wobei Rosenheim (345) und Dehn (346) zu geringe Werte, entsprechend einer Wertigkeit des Wolframs zwischen vier und fünf fanden. Collenberg (354) konnte aber zeigen, daß bei Verwendung von ammoniakalischer Silberchlorid- oder -sulfatlösung statt des Nitrats die richtigen Werte, nämlich im Mittel von sechs Bestimmungen 34,9 Proz. Ag an Stelle der berechneten 36,9 Proz. für W^{IV} und 18,5 Proz. für W^{V} herauskommen, womit die Konstitution dieser Verbindungen endgültig festgestellt sein dürfte.

Die Wolframcyanid-Cyanwasserstoffsäure, $\mathbf{H_4[W(CN)_8] \cdot 6\,H_2O}$, von der sich die soeben genannten Salze ableiten, kann durch Behandeln des Kaliumsalzes mit rauchender Salzsäure, Ausziehen des Kristallniederschlages mit Alkohol und Ausfällen mit Äther als kristallinisch erstarrendes Öl erhalten werden, das durch Lösen in Wasser und Zusatz von Salzsäure umkristallisiert werden kann; oder man zersetzt das Silbersalz mit Salzsäure, sättigt mit Chlorwasserstoff und erhält gelbe Kristallnadeln, die an der Luft zerfließen und sich oberhalb 60^0 zersetzen.

Bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht der alkalischen Lösung von Octocyaniden wird nach Collenberg (342) ein Teil der Cyangruppen nach und nach durch Hydroxylgruppen ersetzt, deren Höchstzahl wahrscheinlich vier beträgt. Die isolierte Kaliumverbindung $\mathbf{K_4[W(OH)_3(CN)_5]}$ ist braungelb gefärbt, in Lösung rotviolett.

3. Wolframdioxyd.

Ein neues Darstellungsverfahren für $\mathbf{WO_2}$ ist die elektrolytische Reduktion von salzsauren oder flußsauren WO_3-Lösungen nach Bernhardi-Grisson (347), wobei die bis zum dreiwertigen Wolfram reduzierte Flüssigkeit allmählich unter Braunfärbung in die des vierwertigen übergeht, aus der man leicht ein braunes Hydroxyd erhält. Dieses ist in Ätznatron, Schwefelsäure und Essigsäure unlöslich, in konzentrierter Salzsäure mit olivengrüner und in Oxalsäure mit brauner Farbe löslich. Die olivgrüne Färbung der salzsauren, vier- und fünfwertiges Wolfram enthaltenden Lösung geht bald in die blaue des fünfwertigen über. Von sonstigen Eigenschaften

ist noch nachzutragen, daß es nach Sabatier und Senderens (355) von N_2O und NO zu blauem Oxyd, von NO_2 außerdem noch zu WO_3 oxydiert wird. Nach Smith und Shinn (356) fällt es aus ammoniakalischer Silbernitratlösung metallisches Silber aus.

Nach den Untersuchungen Wöhlers und seiner Mitarbeiter (196) ist WO_2 die niedrigste Sauerstoffverbindung des Wolframs. Die Gleichgewichtskonstanten $k = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ der Reaktionen

$$\tfrac{1}{2} W + H_2O \rightleftharpoons \tfrac{1}{2} WO_2 + H_2 \; (k_3)$$

und

$$2\, WO_2 + H_2O \rightleftharpoons W_2O_5 + H_2 \; (k_2)$$

sind von Wöhler und Günther (196) für das Temperaturgebiet zwischen 700 und 1100° C bestimmt worden; die Werte lassen sich durch folgende Formeln darstellen:

$$\log k_3 = -\frac{1904}{T} + 1{,}554,$$

$$\log k_2 = -\frac{1000}{T} + 1{,}218.$$

Sie geben in $\log k$- und $1/T$-Koordinaten eine gerade Linie. Durch Extrapolation der Gleichgewichtskurven, die aber die etwaige Verdampfung der Oxyde selbst nicht berücksichtigt, erhalten Wöhler und Günther das Ergebnis, daß oberhalb 2700° C WO_2 nicht mehr beständig ist, sondern in Metall und Wolframpentoxyd zerfällt.

Ein praktisches Herstellungsverfahren für reines WO_2 ist nach van Liempt (357), Wasserstoff zunächst mit Wasserdampf von 85° C zu sättigen und dann über WO_3 in dünner Schicht bei einer Temperatur von 900° C zu leiten.

D. Verbindungen des fünfwertigen Wolframs.

Außer dem schon bekannten Chlorid und Bromid dieser Wertigkeitsstufe sind in jüngster Zeit Doppelsalze eines Oxychlorids, eines Oxyrhodanids und eines Oxalats, sowie komplexe Cyanide aufgefunden worden. Das darin vorkommende dreiwertige Radikal **$(W^{V}O)'''$** wird als Wolframylrest bezeichnet.

Fünfwertiges Wolfram in Lösung erhielt Bernhardi-Grisson (347) bei der elektrolytischen Reduktion von stark salzsauren alkoholisch-wässerigen Lösungen von WO_3 sowie Collen-

berg (354) aus WO_2Cl_2 enthaltender Lösung mittels Platinkathode. Die Lösungen färben sich dabei gelbgrün, oxydieren sich sehr schnell unter Abscheidung von blauem Oxyd und geben mit Ammoniak einen hellbraunen, voluminösen Niederschlag, der als Hydroxyd des fünfwertigen Wolframs aufzufassen ist. Allgemein fand Bernhardi-Grisson, daß die Lösungen des fünfwertigen Wolframs sich viel rascher oxydieren als die des vierwertigen.

1. Wolframpentachlorid.

Über die Lösungsmittel für WCl_5 ist noch nachzutragen, daß es nach Kalischer (358) von Tetrachlorkohlenstoff mit brauner, von Alkohol mit gelber Farbe gelöst wird, ebenso von sehr vielen anderen organischen Lösungsmitteln, aus denen sich zum Teil kristallisierte, aber an der Luft sehr schnell zerfallende Anlagerungsprodukte abscheiden, z. B. mit Äther, Benzaldehyd und Zimtaldehyd. Ebenso verhält sich ein in braunen Nadeln kristallisierendes Produkt, das sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von S_2Cl_2 bildet.

Hierhin gehört auch eine Verbindung, die Fischer und Roderburg (56) bei der Elektrolyse von alkoholischer WCl_6-Lösung erhielten und die Fischer und Michiels (359) als $WCl_2(OC_2H_5)_3$ feststellten: hellgrüne Blättchen mit metallischem Glanz, unlöslich in Wasser, in Alkohol mit olivgrüner Farbe löslich, Molekulargewicht 728,5 = dem Doppelten der obigen Formel.

2. Chlorowolframite.

Chlorowolframite sind als Doppelsalze von Metallchloriden mit dem frei noch nicht bekannten Wolframoxychlorid $WOCl_3$ aufzufassen. Ihre Darstellung ist Olsson-Collenberg (360) auf dem Umwege über die Doppeloxalatverbindungen gelungen, die man durch Reduktion mit Zinn einer Lösung von Alkaliwolframat in konzentrierter Alkalioxalat-Oxalsäurelösung und nachfolgende Behandlung mit Alkohol in Form eines roten Kristallpulvers als unreines Produkt erhält; aus der tiefblauen Lösung dieses Salzes in konzentrierter Salzsäure erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff die Alkalioxychloride oder Chlorowolframite, von denen zwei Reihen, nämlich mit einem oder zwei Molekülen Alkalichlorid aufgefunden wurden, entsprechend den Formeln I: R_2WOCl_5 und II: $RWOCl_4$.

Vom Typus I sind bekannt das Kaliumsalz mit 2 Mol Kristallwasser, sowie die Rubidium-, Cäsium-, Ammonium- und Anilinium-

verbindungen ohne Wasser, vom Typus II das Pyridinium-, Chinolin- und Tetraäthylammoniumsalz. Die ersteren Verbindungen sind feinkristallinisch und von grüner Farbe, die zweiten bilden wasserfrei größere, glänzend braune Kristalle, wasserhaltig aber ebenfalls feinkristalline blaue mit einem Stich ins Grüne.

Die Wolframoxychloride sind bei Zimmertemperatur an der Luft beständig, werden aber oberhalb 60^0 rasch oxydiert. Sie werden in Wasser unter hydrolytischer Spaltung und Abscheidung eines rotbraunen Hydroxyds zersetzt, während das Chlor in Lösung bleibt. Sie lösen sich in konzentrierter Salzsäure zu tiefblauen, luftbeständigen Flüssigkeiten, die beim Verdünnen hydrolysiert werden und sich gleichzeitig über Grün grüngelb bis braungelb färben. Ebenso löslich sind sie in Methylalkohol und Äthylalkohol, nicht aber in Äther. Alkalien und Ammoniak fällen ein braunes Hydroxyd von nicht konstanter Zusammensetzung, Oxydationsmittel oxydieren zum sechswertigen Wolfram, und Rhodanide, Cyanide und Oxalate bilden die entsprechenden Doppelverbindungen.

3. Wolframcyanwasserstoffsäure und ihre Salze.

Die Oxydation der komplexen Cyanide des vierwertigen Wolframs mit Permanganat führt unter Farbloswerdung nur bis zur Fünfwertigkeit, was zusammen mit den Ungenauigkeiten der Silberbestimmung Anlaß zu Zweifeln an der Einheitlichkeit der Cyanide der vierwertigen Stufe gegeben hatte. In der mit Permanganat oxydierten Lösung von $K_4W^{IV}(CN)_8$ scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat ein roter Niederschlag ab, der nach Entfernung des überschüssigen Silbers mit konzentrierter Chlorkaliumlösung aus farbloser Lösung hellgelbe Kristalle von Kaliumwolframcyanid von der Formel $\mathbf{K_3[W^V(CN)_8] \cdot 2{,}5\,H_2O}$ ergibt. Die ganze Umwandlung muß bei Ausschluß des Sonnenlichtes vorgenommen werden, da sowohl das Endprodukt wie die Zwischenkörper am Licht zersetzt werden. Gegen Feuchtigkeit ist das Salz dagegen beständig und kann aus Wasser umkristallisiert werden; die konzentrierte Lösung ist gelb, die verdünnte farblos; sie reagiert mit Lackmus neutral und bildet bei Belichtung die Komplexcyanide des vierwertigen Wolframs zurück, wird also reduziert, von ammoniakalischer Silbernitratlösung aber zum sechswertigen Wolfram oxydiert, und von Permanganat nicht verändert. Die Lösung gibt mit $Cu^{\cdot\cdot}$ eine grüne, mit Ag eine rote Fällung, mit $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ dagegen keinen Niederschlag, wodurch sie sich von den vierwertigen Wolframcyaniden unterscheidet. Außer dem erwähnten Kaliumsalz ist es gelungen,

durch Umsetzung mit anderen Chloriden aus dem Silbersalz die entsprechenden Salze des Natriums, Rubidiums, Cäsiums, Strontiums und Bariums herzustellen, sowie durch Zersetzung mit Chlorwasserstoff dessen rotgefärbte Additionsverbindung mit der Wolframcyanwasserstoffsäure, aus der sich beim Trocknen orangegelbe Nadeln der freien Säure $\mathbf{H_3W(CN)_8 . 6\,H_2O}$ bilden. Diese verliert über Schwefelsäure ihr Kristallwasser und wird rotbraun, sie zersetzt sich bei Anwesenheit von Feuchtigkeit und Tageslicht unter Zerfließen.

Wie Olsson-Collenberg (352) (353) betont, dem wir übrigens außer Rosenheim (345) und Dehn (346) die Herstellung sämtlicher Verbindungen dieser Gruppe verdanken, sind die Wolframcyanide $K_4W(CN)_8$ und $K_3W(CN)_8$ hinsichtlich ihrer gegenseitigen Umwandlung ineinander mit Ferro- und Ferricyankalium völlig analog; dies zeigt sich auch an Potentialmessungen, die für die $W(CN)_8'''/W(CN)_8''''$-Elektrode bis auf Einzelheiten mit dem entsprechenden Verhalten der Blutlaugensalze übereinstimmen.

4. Wolframylrhodanide.

Von dieser Gruppe von Verbindungen ist nur das Pyridiniumdoppelsalz bekannt; nach Kalischer (358) erhält man es durch Lösen von WCl_5 in Rhodanwasserstoffsäure und Zugabe von Pyridiniumrhodanid zu der dunkelgrünen Lösung als öligen, langsam fest werdenden Niederschlag von der Analysenformel $WO_2(CNS) . 2\,(C_5H_5N . HCNS)$. Eine ähnliche oder wahrscheinlich dieselbe Verbindung, der sie die Formel $W(OH)_2 . (CNS)_3 . (C_5H_5N)_2$ zuschreiben, stellten Rosenheim (345) und Dehn (346) durch Zugabe von Pyridin zu einer Lösung von 10 g Natriumparawolframat und 25 g Natriumrhodanid in 200 cm^3 Wasser und 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure oder durch Auflösen von Wolframdijodid in Alkalirhodanidlösung und Zugeben von Pyridin nach dem Ansäuern dar; ein drittes Verfahren ist nach Olsson-Collenberg (360), die Wolframyldoppelchloride in Rhodankalium zu lösen und diese tiefrote Flüssigkeit mit konzentrierter Salzsäure und Pyridinrhodanid bis zum Ausfallen eines grünen Pulvers von ähnlicher Zusammensetzung wie oben zu versetzen.

5. Wolframyloxalate.

Auch hier sind nur Doppelsalze bekannt; Olsson-Collenberg (360) stellten sie durch Reduktion mit Zinn einer konzentrierten

heißen Mischung von Alkalioxalat, Oxalsäure und Alkaliwolframat dar, wobei die zunächst dunkelblau gewordene Flüssigkeit über Grün zuletzt rot wird. Durch Entfernung der in der Kälte ausfallenden Nebenprodukte durch Filtration, des Zinns durch Schwefelwasserstoff, des Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure und Behandeln der Lösung mit Alkohol erhält man ein rotes Pulver, das man aus möglichst wenig heißem Wasser und durch Aussalzen umkristallisieren kann. Bekannt ist von dieser Gruppe nur das Natrium-Wolframyloxalat mit 12 Mol Kristallwasser, das Kaliumoxalat mit 9 Mol und das Ammonsalz, letzteres jedoch nicht in reinem Zustande. Die Konstitutionsformel dieser Salze ist: $R_3WO_2(C_2O_4)_2 \cdot n\,H_2O$, sie sind dunkelrot gefärbt, verlieren oberhalb 100^0 Kristallwasser ohne Zersetzung, sind leicht wasserlöslich, in konzentrierter Lösung rot, in verdünnter braungelb bis gelb gefärbt. Mit Säuren geben die Lösungen verschiedene Farbumschläge, sie dienen als Ausgangsmaterial für die Wolframyldoppelchloride.

6. Wolframpentoxyd.

Wie bereits im einleitenden Abschnitt erwähnt, erhielt Bernhardi-Grisson beim Ammoniakalischmachen der grünen Lösungen des elektrolytisch hergestellten fünfwertigen Wolframs einen weißen Niederschlag, der wahrscheinlich $W(OH)_5$ ist, sich aber schnell oxydiert, ebenso wie der nach Olsson-Collenberg aus den Wolframyldoppelchloriden und -doppeloxalaten hergestellte. Er löst sich in starker Salzsäure mit tiefblauer Farbe, in Natronlauge färbt er sich unter Bildung von Wolframat braunschwarz und färbt dann, in Salzsäure gelöst, diese Lösung rot, ein Zeichen für den Zerfall in die vier- und sechswertige Stufe.

Das entsprechende Oxyd W_2O_5 erhält man nach Wöhler und seinen Mitarbeitern durch Reduktion von WO_3 oder Oxydation von WO_2. Die Gleichgewichtskonstanten der beiden Reaktionen

$$W_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 2\,WO_3 + H_2\ (k_1)$$

und

$$2\,WO_2 + H_2O \rightleftharpoons W_2O_5 + H_2\ (k_2)$$

lassen sich durch die Gleichungen darstellen:

$$\log k_1 = -\frac{1375}{T} + 2{,}235,$$

$$\log k_2 = -\frac{1000}{T} + 1{,}218.$$

Reines W_2O_5 erhält man danach bei einer Reduktionstemperatur von 500 oder 800°, wobei der Wasserstoff mit Wasserdampf entsprechend Wasser von 78 bzw. 90° C gesättigt ist. Nach van Liempt (357) erhält man das reine W_2O_5 durch Überleiten eines langsamen Wasserstoffstromes bei 900° C über WO_3, der vorher eine Waschflasche mit Wasser von 97° C passiert hat.

Man kann also nach den Gleichgewichtsuntersuchungen heute mit Sicherheit von dem blauen Oxyd als dem Wolframpentoxyd sprechen, wenn auch allerdings Reinders und Vervloet (361) auf Grund ähnlicher Gleichgewichtsberechnungen diese Einheitlichkeit bezweifeln. Das Vorhandensein von W_2O_5 als selbständigem Oxyd dürfte trotzdem nach Wöhler erwiesen sein, da bei den Messungen sowohl vorher wie nachher ein Sprung der Gleichgewichtskonstanten zu beobachten war; wenn es auch weder als Säure- noch als Basenbildner auftritt, so haben wir doch diese Eigenschaften bei seinen Substitutionsprodukten kennengelernt. Die Existenz dieses Oxyds besagt nun nicht, daß sämtliche bisher als blaues Oxyd bezeichneten Sauerstoffverbindungen ähnlicher Zusammensetzung nicht existieren; sie können durchaus vorkommen und sind dann wahrscheinlich in bekannter Weise als Wolframate niederer Wolframoxyde, vielleicht mit W_2O_5 gemischt, aufzufassen.

E. Verbindungen des sechswertigen Wolframs.

Die Untersuchungen der Verbindungen des sechswertigen Wolframs haben weniger in der Auffindung neuer Verbindungen, als in der Sicherstellung ihrer Konstitution und Systematik erhebliche Fortschritte gemacht, wenn auch eine ganze Reihe von bisher unbekannten Salzen der Wolframsäure und ihrer Komplexverbindungen mit Basen hergestellt und beschrieben worden sind.

Zunächst sei jedoch noch das Wenige nachgetragen, was auf dem Gebiete der halogenhaltigen Verbindungen dieser Oxydationsstufe erwähnenswert ist.

1. Halogenhaltige Verbindungen des sechswertigen Wolframs.

a) Wolframhexafluorid. In ihrer grundlegenden Arbeit haben Ruff, Eisner und Heller (362) außer dem bereits erwähnten noch zwei andere Verfahren zur Herstellung des Wolframhexafluorids angegeben, bei denen die Ausbeute mehr als doppelt

so groß ist, nämlich erstens aus Wolframhexachlorid und Arsentrifluorid nach der Gleichung

$$WCl_6 + 2\,AsF_3 = WF_6 + 2\,AsCl_3.$$

Dazu wird zunächst die doppelt so große als berechnete Menge Arsentrifluorid stark gekühlt, mit WCl_6 versetzt, das sich zu einer blauen Flüssigkeit löst, und auf 63° erwärmt, wobei aus dem Platinkolben durch einen Platinkühler ein Gemisch von WF_6 und AsF_3 in die aus Glas oder Platin bestehende Vorlage übergeht; durch Fraktionieren bei 10° erhält man das Wolframfluorid, jedoch nicht ganz frei von der Arsenverbindung.

Statt des Arsentrifluorids kann auch das Antimonpentafluorid nach der Gleichung

$$WCl_6 + 3\,SbF_5 = WF_6 + 3\,SbF_3Cl_2$$

verwandt werden, das man in das in einem Glaskolben befindliche Hexachlorid eintropfen läßt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß man mit Glasgefäßen auskommt und bei einer Ausbeute von bis zu 80 Proz. nach mit Leichtigkeit vorgenommener Entfernung eines geringen Chlorgehaltes ein ebenso reines WF_6 erhält wie nach dem Flußsäureverfahren.

Der Schmelzpunkt des Fluorids ist + 2,5° C, die Dampfdrucke bis zum Siedepunkt sind:

t = 2,5	15	19	19,5° C
p = 375	649	751	760 mm

Die Dampfdichte bei 18,5° beträgt 303, es ist damit etwa zehnmal so schwer als Luft und das schwerste aller bekannten Gase.

b) Wolframoxyfluoride. Dieselben Verfasser stellten ein Oxytetrafluorid $\mathbf{WOF_4}$ aus HF und $WOCl_4$ nach einem dem Hexafluoridverfahren fast analogen her oder durch Erhitzen von WO_3 mit Bleifluorid oder Wismutfluorid bzw. Kryolith. WOF_4 ist eine weiß kristallisierende Verbindung mit dem Schmelzpunkt 110° und einem Siedepunkt von 185 bis 190°. Es nimmt begierig Wasser auf, löst sich in warmem Wasser, zerfällt darin aber bald unter Bildung von WO_3; nichtlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, wenig in Schwefelkohlenstoff, löst es sich leicht in Chloroform und absolutem Alkohol. Von Schwefelwasserstoff oder beim Erwärmen mit freien Metallen wird es unter Blaufärbung leicht anreduziert.

Wolframdifluorid, WO_2F_2, konnte nach analogem Verfahren nicht hergestellt werden. Bekannt sind dagegen schon länger seine Doppelsalze mit Metallfluoriden als Fluoroxywolframate. Von

Berzelius zuerst, und zwar aus Wolframaten und Flußsäure hergestellt, sind sie von Marignac (363) eingehend untersucht und klassifiziert worden. Die hauptsächlichsten Typen sind $(WO_2F_4)R_2$, $(WO_2F_3 . H_2O)R$ und $(WO_3F_3)R_3$, wobei R eines der einwertigen Radikale bedeutet. Bekannt sind die Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Thallo-, Zink-, Kupfer-, Nickel-, Cadmium-, Mangan- und Silbersalze, die bis auf die vier letzteren, leicht zerfließlichen und zersetzlichen gut kristallisiert erhalten werden können.

c) Wolframhexachlorid. Ein neues, für die Herstellung der reinen Verbindung wichtiges Verfahren ist von Michael und Murphy (364) angegeben, wonach beim Erhitzen einer Lösung von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid oder des letzteren allein mit WO_3 bei 280° reines WCl_6 entsteht. Kalischer (358) untersuchte die Löslichkeit in verschiedenen organischen Verbindungen und fand, daß es sowohl in Alkohol wie in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin als auch in zahlreichen anderen organischen Körpern leicht löslich ist, sich in diesen Lösungen allerdings besonders bei Anwesenheit von Wasser bald zersetzt. Das spezifische Leitvermögen in vielen Lösungsmitteln sowie das äquivalente Leitvermögen der alkoholischen Lösung ist von Fischer und Roderburg (56) ausführlich bestimmt worden, die auch die elektrolytische Reduzierbarkeit der Lösungen untersuchten. Sie gelangten dabei jedoch nie weiter als bis zum fünfwertigen Wolfram mit einziger Ausnahme der Glycerinlösung, bei deren Elektrolyse geringe Mengen metallischen Wolframs auftraten.

d) Weitere Halogenverbindungen. Es würde im Rahmen dieser Zeilen zu weit führen, näher auf die verschiedenen Darstellungsweisen, Eigenschaften und Anlagerungsprodukte der übrigen Halogenverbindungen, also des Hexabromids, der Oxychloride und -bromide, sowie der Chlorobromide einzugehen. Prinzipiell Neues ist nicht bekannt geworden, Einzelheiten findet man bei Koppel (339) angegeben, nach dem auch Hexajodide oder Oxyjodide bisher nicht hergestellt worden sind.

2. Wolframtrioxyd und seine Derivate.

a) Wolframtrioxyd. Neuerungen bei der Herstellung des Trioxyds oder, wie es gewöhnlich genannt wird, der Wolframsäure finden sich in dem Abschnitt „Erzaufschluß".

Die Gleichgewichtskonstante k der Reaktion

$$2WO_3 + H_2 \rightleftharpoons W_2O_5 + H_2O$$

bestimmten Wöhler und Günther. Sie läßt sich durch die Gleichung $log\, k = -1375/T + 2{,}235$ wiedergeben. Die Bildungswärmen bestimmten Délépine und Hallopeau (378) für die Gleichungen:

$$2\,W + 3\,O_2 = 2\,WO_3 + 392{,}6\ \text{cal}$$

und

$$2\,WO_2 + O_2 = 2\,WO_3 + 129{,}8\ \text{cal.}$$

Bei höheren Temperaturen dissoziiert WO_3 in Sauerstoff und W_2O_5, jedoch sind die Berechnungen der bei höherer Temperatur auftretenden Sauerstoffpartialdrucke dieses, wie übrigens auch der anderen Wolframoxyde, weil ohne Berücksichtigung der Verdampfung der Oxyde selbst ausgeführt, hypothetischer Natur und einer Ergänzung bedürftig.

Die spezifische Wärme bei Zimmertemperatur bis herunter zu der der flüssigen Luft bestimmte Russell (365), seine Messungen gibt folgende Tabelle wieder:

t	Spezifische Wärme
-189^0 bis $-80{,}9^0$	0,0442
$-75{,}8^0$ bis 0^0	0,0678
$+2{,}3^0$ bis $+46{,}6^0$	0,0783

Der Schmelzpunkt liegt in der Gegend von 1300 bis 1400° C. Schmelzversuche von Weiss, Martin und Stimmelmayr (68) führten nicht zum Ziel, da der Kohletiegel die Wolframsäure stets reduzierte.

Die magnetische Suszeptibilität bei 15° bestimmten Wedekind und Horst (366) zu $k = 0{,}808 \cdot 10^{-6}$.

In chemischer Beziehung neu ist, daß atomarer Wasserstoff WO_3 unter Blaufärbung anreduziert, eine Erscheinung, die Cario und Franck (306), wie bereits erwähnt, zum Nachweis für atomaren Wasserstoff verwandten.

Daß die bekannte Grünfärbung des WO_3 in der Tat einer Reduktion durch organische Substanzen, z. B. Staubteilchen, zuzuschreiben ist, konnte van Liempt (367) dadurch bestätigen, daß er die Färbung mit geringen Zusätzen von Oxalsäure erhielt, wobei das Licht stark beschleunigend wirkt.

Alkalien dürften also keine Rolle bei der Grünfärbung spielen, die übrigens durch Auswaschen mit Salpetersäure leicht wieder rückgängig zu machen ist. Ist das Oxyd ungeglüht, so führt auch Erhitzen in Sauerstoff zu demselben Ziel.

b) Wolframsäure und ihre Hydrate. An Hydraten beansprucht heute außer der eigentlichen Wolframsäure $\mathbf{H_2WO_4}$ nur noch das Dihydrat $\mathbf{WO_3 \cdot 2\,H_2O}$ Interesse, das nach Lottermoser (368) im Gegensatz zum ersteren sich aus Wolframatlösungen beim Ansäuern in der Kälte autokatalytisch abscheidet.

Zur Feststellung, welche Hydrate als stöchiometrische Verbindungen, welche als Adsorptionsverbindungen aufzufassen sind, bestimmten Hüttig und Kurre (369) die Wasserdampfdruckkurve über dem weißen wasserreichsten Hydrat und schlossen aus ihrem kontinuierlichen Verlauf, also der allmählichen Abgabe von Wasser, auf das Vorliegen einer reinen Adsorptionsverbindung. Die Dampfdruckkurve des gelben Monohydrats, der eigentlichen Wolframsäure H_2WO_4, zeigt von 180° an eine Abflachung, die zur Überschneidung mit der der Adsorptionsverbindung führt, die also weniger als 1 Mol Wasser pro Mol WO_3 aufnehmen kann und $WO_3 \cdot H_2O$ zu formulieren wäre, womit also alle früheren stöchiometrisch zum Teil sehr verwickelten Formeln ihren Sinn verloren haben.

In Übereinstimmung damit hat Burger (370) durch Röntgenanalyse festgestellt, daß WO_3, H_2WO_4 und H_4WO_5 als verschiedene chemische Verbindungen aufzufassen sind, da die charakteristischen Interferenzringe bei allen drei von ihnen verschieden sind. Da nach seiner Angabe die Analysen der letzten Verbindung nicht genau stimmen, so kann man in ihr wohl mit Hüttig und Kurre (371) die Adsorptionsverbindung, die ebensogut auch andere Wassermengen enthalten kann, erblicken, um so mehr, als sie feststellten, daß die Menge des adsorptiv gebundenen Wassers von der Temperatur und der Geschwindigkeit der Ausflockung stark abhängt. Bei näherer Untersuchung dieser Ausfällungsbedingungen fand van Liempt (372) bei heißer Fällung $8\,WO_3 \cdot 3\,H_2O$, bei kalter $5\,WO_3 \cdot 3\,H_2O$, ferner, daß die Ausflockungsgeschwindigkeit aus einer Natriumwolframatlösung bei Anwendung von Salz- und Salpetersäure größer ist als bei Schwefelsäure und daß die mit letzterer vorgenommenen Fällungen heller, also wasserhaltiger sind als die ersteren.

c) Kolloidale Wolframsäure. Bei den früher angewandten Verfahren zur Herstellung kolloidaler Lösungen von Wolframsäure lag stets die Möglichkeit des Mitreißens von Alkali vor, wodurch man unter Umständen nur sehr stark wolframsaure Wolframatlösungen an Stelle von kolloiden vor sich hatte. In der Tat fanden Biltz und Vegesack (373) in lange dialysierten Lösungen noch $2\,Na_2O_4$ auf $11\,WO_3$. Wegelin (374) stellte nun ein Kolloid her,

bei dem diese Möglichkeit ausgeschlossen war, und zwaı zerrieb er einfach WO_3-Pulver äußerst fein und trug es allmählich in Wasser ein.

In durch Peptisation von Wolframsäurehydraten hergestellten Lösungen stellten Diesselhorst und Freundlich (375) auf optischem Wege stäbchenförmige Teilchen fest.

Elektrolytisch stellte Krüger (376) Wolframhydroxydsole aus einer Natriumwolframatlösung in einer Hildebrandzelle mit einer Klemmenspannung von 8 Volt her, wobei er durch kathodische Reduktion allerdings schwach braun gefärbtes Kolloid erhielt, das sich aber mehrere Wochen hielt. Krüger (377) fand auch eine gegenseitige Beeinflussung der Gelatinierungsgeschwindigkeiten eines Gemisches von kolloidem WO_3 und SiO_2, die größer ist als die der einzelnen Bestandteile.

d) Wolframate. Als Salzbildner tritt entweder die einfache Wolframsäure H_2WO_4 auf oder unter Eintritt mehrerer WO_3-Gruppen die Isopolywolframsäuren. Man unterscheidet so Reihen von normalen und sauren Wolframaten, sowie Di-, Tri- usw. Wolframate bis einschließlich zu den Parawolframaten, bei denen das Verhältnis von Base zu Säure 1 : 2,4, entsprechend $5\,R_2O\,.\,12\,WO_3$ beträgt, doch kommen auch abweichende Verhältnisse vor. Die Parawolframate haben ausnahmslos Kristallwasser, bei den anderen ist dies nur zum Teil der Fall. Sie alle geben in Lösung die typische WO_4''-Reaktion und unterscheiden sich dadurch von den Metawolframaten, über deren Klassifizierung im nächsten Abschnitt berichtet werden soll.

Aus der großen Reihe von Wolframaten, die über die schon früher hergestellten hinaus bekannt geworden sind, sollen nur einige herausgegriffen werden, da die meisten von ihnen entweder kein technisches Interesse haben oder gar in ihrer Konstitution und ihrem Verhalten noch große Unbestimmtheiten zeigen. Außer von den einwertigen Alkalimetallen sind auch Wolframate mit Guanidin (379), Pyridin (380), Benzidin (381), α-Naphthylamin (382) und aliphatischen Aminen (383) bekannt, von den zweiwertigen Metallen Strontium, Beryllium Cadmium, Kupfer und Quecksilber (ein- und zweiwertig), von den selteneren Metallen Silber, Thallium, Indium, sowie solche der seltenen Erden und schließlich noch Wolframate von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel hergestellt worden, über die Näheres ebenfalls bei Koppel nachzulesen ist.

Nicht mehr hierhin gehörig ist wahrscheinlich das als blaues Oxyd bezeichnete „Wolframwolframat“, sondern man muß es nach

den oben erwähnten Untersuchungen Wöhlers als nicht völlig zu W_2O_5 reduziertes WO_3 bzw. oxydiertes WO_2 in Mischung mit W_2O_5 betrachten, da Anzeichen dafür fehlen, diese Gemische als Verbindungen aufzufassen.

e) Heteropolywolframsäuren. Unter dieser Bezeichnung versteht man heute alle Anlagerungsprodukte der Wolframsäure, bei denen noch andere Radikale im Anion vorhanden sind. Sie geben in Lösung nicht die Reaktion des Wolframations, man bezeichnet sie aus allen diesen Gründen auch als kernsubstituierte Verbindungen. Unter sie fällt die Metawolframsäure, bei der H_2O-Moleküle in den Kern eingetreten sind. Nach Copeaux (384) ist ihre Konstitutionsformel $\mathbf{H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]}$. Ihre Salze, die Metawolframate oder sinngemäßer Wolframsäureaquate, entstehen durch Ersetzen der ersten zehn Wasserstoffatome durch Metalle, wobei jedoch keine bekannt sind, bei denen dies bei sämtlichen zehn Atomen der Fall ist. Einige von ihnen sind nach Copeaux (385) isomorph mit den entsprechenden Borsäure-, Phosphorsäure- und Kieselsäurewolframaten, ein Grund mehr für ihre Auffassung als Heteropolysalze.

Von den Metawolframaten sind im wesentlichen solche mit denselben Basen als neu zu erwähnen, wie bei den gewöhnlichen Wolframaten.

Außer dem Sauerstoff des Wassers können die Radikale WO_4 und W_2O_7 noch den Sauerstoff neben anderen „Zentralatomen" ersetzen, und zwar gibt es außer den schon bekannten Heteropolysäuren solche mit Titan, Zinn, Zirkon, Cer, Jod, Tellur, Mangan, Platin und Eisen, über die sowie deren Salze eine Darstellung von Rosenheim (386) am besten unterrichtet; danach können auch die Parawolframate als Salze einer Heteropolysäure, nämlich ebenfalls als Wolframsäureaquate, aufgefaßt werden, doch ist dies noch nicht genügend sichergestellt.

f) Perwolframate. Die Untersuchung der Perwolframsäure und ihrer Salze hat weder zur Auffindung prinzipiell neuer Verbindungen noch zu einer definitiven Klärung ihrer Konstitution geführt.

F. Wolframverbindungen von anderem Typus.

1. Stickstoffverbindungen.

Auf dem Gebiet der Wolframnitride und -oxynitride sind weder viel neue Verbindungen aufgefunden noch die vielfach einander

widersprechenden bisherigen Angaben einer Klärung zugeführt worden.

Über die Bildung des Nitrits WN_2 beim Glühen von Wolframdraht in sehr verdünnter Stickstoffatmosphäre nach Langmuir ist bereits S. 45 berichtet worden, ebenso, daß Stickstoff bis 1500° aufwärts unter gewöhnlichen Druckverhältnissen nicht absorbiert wird.

2. Arsenverbindungen.

Auch hier ist von neuen Verbindungen nichts zu berichten.

3. Phosphorverbindungen.

Über Phosphide harren die schon sehr alten Angaben Wöhlers und Wrights (387) genauerer Untersuchung, nach denen beim Erhitzen von Wolfram in Phosphordampf bei Rotglut ein dunkelgraues Pulver von der Zusammensetzung W_3P_4 entsteht, ferner eine sehr beständige prismatisch kristallisierende Verbindung W_4P_2 von der Dichte 5,21 beim Erhitzen von geschmolzener Phosphorsäure mit Wolframsäure.

4. Borverbindungen.

Das bekannte Borid WB_2 kann nach Wedekind (388) auch durch Erhitzen von gepreßten Stäben aus den beiden Pulvern als Elektroden im Lichtbogen erhalten werden. Die Dichte dieses Produktes war 10,77. Das Borid wird in Königswasser, schmelzendem Alkalicarbonatnitrat und Chlor bei 100° aufgeschlossen, von Säuren dagegen nur langsam angegriffen.

Andere Borverbindungen sind nicht bekannt.

5. Siliciumverbindungen.

Das nach Hönigschmid (389) aluminothermisch hergestellte Silicid hat die Formel WSi_2, es bildet hellgraue, hexagonale Prismen von der Dichte 9,3; in Sauerstoff und Luft ist es beständiger als W_2Si_3.

Außerdem konnte Frilley (390) aus einem technischen Produkt durch nacheinander erfolgendes Behandeln mit konzentrierter Flußsäure, heißer gesättigter Ätznatronlösung und verdünnter Flußsäure glänzend weiße Kristalle von der Zusammensetzung WSi_3 gewinnen, die chemisch ebenfalls den anderen Siliciden sehr ähnlich sind.

Verfahren zur Herstellung von technischen Siliciden, die aber stets ein Gemisch der obigen Verbindungen liefern, sind das von

Frilley (390): Erhitzen eines Gemisches von WO_3 mit SiO_2 und C oder mit Aluminium- bzw. Eisensilicid im elektrischen Ofen, und ein solches von Wedekind und der Julius Pintsch A. G. (391), Stäbe aus Pulvern der beiden Bestandteile durch Widerstandserhitzung im Vakuum reagieren zu lassen. Die Vereinigung, die bei entsprechenden Mengen der Ausgangsmaterialien im atomaren Verhältnis erfolgen kann, geht schon weit unter dem Schmelzpunkt vor sich.

6. Schwefelverbindungen.

Neuere Tatsachen liegen auf diesem Gebiete nicht vor.

7. Wolframcarbide.

Die Beziehungen zwischen Wolfram und Kohlenstoff sind von Hilpert und Ornstein (392) für Temperaturen bis 1000° C untersucht worden. Sie fanden, daß aus kohlenstoffhaltigen Gasen bei 800° der Kohlenstoff vom Wolfram aufgenommen wird, und zwar bei Anwendung von Kohlenoxyd kontinuierlich ohne Abscheidung freien Kohlenstoffs, aus einem Methanwasserstoffgemisch jedoch bei 800° nur bis zur Bildung des Carbids WC und dann erst von 900° ab weiter.

Ruff und Wunsch (393) haben versucht, ein Zustandsdiagramm des Systems Wolfram—Kohlenstoff auf Grund von Schmelzpunktsbestimmungen in gepreßten Stäben aus den beiden Bestandteilen aufzustellen, doch ändert sich beim Erhitzen der Kohlenstoffgehalt so stark, daß die Verfasser auf die Gewinnung eines richtigen Bildes verzichten mußten.

Koppel (394) hat jedoch unter Benutzung der Werte von Ruff und Wunsch ein Diagramm aufgestellt und kommt auf Grund dessen und unter Berücksichtigung sämtlicher anderen Ergebnisse zu der Annahme, daß drei oder vier Wolframcarbide im ganzen vorliegen können, nämlich W_3C, W_2C, WC und vielleicht noch W_3C_4.

Davon ist das kohlenstoffärmste W_3C nur aus dem Schmelzpunktsdiagramm und metallographisch zu erkennen, aber noch nicht einzeln hergestellt worden.

W_2C ist das alte Moissansche Carbid, das aber nach Ruff und Wunsch nur ein Gemisch ist. Letztere kommen jedoch zu dem Schluß, daß es ein Carbid dieser oder ähnlicher Zusammensetzung W_3C_2 geben muß.

WC ist von Hilpert und Ornstein, wie oben beschrieben, aus kohlenstoffhaltigen Gasen hergestellt worden, es zerfällt bei 2600 bis 2700° in Graphit und eines der vorigen Carbide.

W_3C_4 ist von denselben Verfassern in Kohlenoxyd bei 1000° erhalten worden, doch ist nach Koppel auf Grund einer Mitteilung von Ruff seine Existenz sehr unsicher.

Die technische Bedeutung der Wolframcarbide, insbesondere des Eisendoppelcarbids für den Wolframstahl ist bereits S. 68 besprochen worden.

IX. Literaturverzeichnis.

Bücher und Sammelwerke:

Mennicke, Die Metallurgie des Wolframs. Berlin 1911. — Abegg-Auerbach, Handbuch der anorganischen Chemie 4. Leipzig 1921. — Chemisches Zentralblatt (für einen Teil der Literaturstellen).

Verzeichnis der Literaturstellen:

1) Paul, Glückauf **56**, 1025, 1046. — 2) Jones, Chem. Met. Eng. **22**, 9, 1920. — 3) Brown, Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 44, 1920. — 4) Brehm, Zeitschr. f. prakt. Geol. **29**, 33, 1921. — 5) Palmer, Eng. Min. Journ. **105**, 78, 1918. — 6) Sharwood, ebenda **105**, 176, 1918. — 7) Walker, Econ. Geol. **6**, 396, 1914. — 8) Mennicke, Die Metallurgie des Wolframs, S. 17—18. Berlin 1911. — 9) Gagel, Zeitschr. f. prakt. Geol. **24**, 177, 1916. — 10) Kudielka, Montan. Rundschau **11**, 400 u. 479, 1919. — 11) Wedekind, Metall u. Erz **16**, 1, 1919. — 12) Doss, Zeitschr. f. prakt. Geol. **23**, 138, 1915. — 12a) Sushchinsky, Bull. Acad. Science Petrograd **6**, 11, 567, 1917. — 12b) Tetiaeff, Comité géol., Matér. pour la géol. gén. et appl., S. 432. Petrograd 1918. — 12c) Pilipenko, Bull. imp. Tomsk Univers. **63**, 1915. — 12d) Assarson u. Geijer, Geol. Fören u. Förh. **45**, 434, 1923. — 12e) de Rhoden, C. r. **159**, 318, 1914. — 13) Wherry, Proc. U. St. Nat. Museum **47**, 501, 1914. — 14) Hess u. Schaller, U. St. Geol. Surv. Bull. **583**, 1914; Neues Jahrb. f. Mineral. **1**, 302, 1916. — 15) Holl. P. 5482. — 16) Vogel, Eng. Min. Journ. **99**, 287, 1915; Wood, Min. Sc. **59**, 385, 1909. — 17) Stutzer, Gross u. Bornemann, Metall u. Erz **15**, 1, 1918. — 18) E. P. 185842. — 19) Sington, Eng. Min. Journ. **109**, 879, 1920. — 20) D. R.-P. 396427. — 21) D. R.-P. 221062. — 22) Weiss u. Stimmelmayr, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 323, 1910. — 23) A. P. 1388857. — 24) D. R.-P. 330987. — 25) D. R.-P. 141811. — 26) D. R.-P. 149556. — 27) Mennicke, l. c., S. 168. — 28) F. P. 322772. — 29) E. P. 176428. — 30) Amer. P. 926084. — 31) D. R.-P. 266673. — 32) Jannasch u. Leiste, Zeitschr. f. prakt. Chem. **97**, 93 u. 141, 1918. — 33) Powell, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 285, 1918. — 34) Travers, C. r. **165**, 187, 408, 1917. — 35) Smoot, Eng. Min. Journ. **106**, 25, 1918. — 36) Mennicke, l. c., S. 192. — 37) Derselbe, l. c., S. 220. — 38) D. R.-P. 246182. — 39) F. P. 432721. — 40) E. P. 155600. — 41) Pring u. Fielding, Journ. Chem. Soc. **95**, 1497, 1919. — 42) F. P. 522718. — 43) Arrivant, Chem.-Ztg. **30**, 1120, 1906. — 44) E. P. 187375. — 45) Amer. P. 854018, 930027 u.

930024. — 46) Mennicke, l. c., S. 196. — 47) D. R.-P. 247993. — 48) E. P. 7303. — 49) Burger, Dissertation Basel, 1907. — 50) F. P. 419043. — 51) Stavenhagen, Ber. d. D. Chem. Ges. **32**, 3064, 1899. — 52) F. P. 339234. — 53) Mennicke, l. c., S. 197. — 54) Weiss u. Martin, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 279, 1910. — 55) D. R.-P. 231677 u. 239877. — 56) Fischer, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **81**, 170, 1913. — 56a) Neumann u. Richter, Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 474, 1924. — 57) A. P. 973336. — 58) Mennicke, l. c., S. 192. — 59) D. R.-P. 261819. — 60) D. R.-P. 270194. — 61) D. R.-P. 276659. — 62) A. P. 1427187. — 63) D. R.-P. 363133. — 64) D. R.-P. 271842. — 65) D. R.-P. 380847. — 66) Thiel u. Hammerschmidt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **132**, 15, 1923. — 67) D. R.-P. 336727. — 68) Coolidge, Trans. Amer. Ins . El. Eng. **29**, 961, 1910. — 69) Jeffries, Eng. **106**, 239/269/300, 1918. — 70) D. R.-P. 379317. — 71) E. P. 186497. — 72) E. P. 188706. — 73) E. P. 162907. — 74) E. P. 155851. — 75) D. R.-P. 382515. — 75a) A. P. 1468073. — 76) Smithells, Journ. Inst. of Met. **37**, 107, 1922. — 77) F. P. 540041. — 78) D. R.-P. 322303. — 79) D. R.-P. 306364. — 80) F. P. 519125. — 81) D. R.-P. 363226. — 82) Debye, Phys. Zeitschr. **18**, 483, 1917. — 82a) Hull, Phys. Rev. **17**, 576, 1921. — 83) Lottermoser, Kolloid-Zeitschr. **30**, 53, 1922. — 84) van Liempt, Chem. Weekblad **20**, 485, 1923. — 85) D. R.-P. 291994. — 86) Böttger, Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 12, 1917. — 87) Gross u. Blassmann, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Paläont., Beilage, **42**, 728, 1919. — 87a) Gross, Koref u. Moers, Zeitschr. f. Phys. **22**, 317, 1924. — 88) v. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1046, 1912. — 89) Koref, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 511, 1922. — 90) van Arkel, Physica **3**, 76, 1923. — 91) Alterthum, Zeitschr. f. phys. Chem. **110**, 1, 1924. — 92) Sauerwald, Zeitschr. f. anorg. Chem. **122**, 277, 1922. — 93) Gross u. Kindt, Vortrag in d. D. Phys. Ges. 12. Febr. 1923. — 93a) Langmuir, Phys. Rev. **22**, 357, 1923. — 94) v. Wartenberg, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 3287, 1907. — 95) Burger, Physica **2**, 114, 1922. — 96) Fink, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **17**, 229, 1910. — 97) Fink, ebenda **22**, 499, 1912. — 98) Richards u. Bartlett, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 470, 1915. — 99) Bridgman, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 361, 1922. — 100) v. Wartenberg, Ber. d. D. Phys. Ges. **20**, 113, 1919. — 101) Geiss, Physica **3**, 232, 1923. — 102) Schönborn, Zeitschr. f. Phys. **8**, 377, 1922. — 103) Lax, Dissertation Berlin, 1919. — 104) Geiss, Physica **3**, 322, 1923. — 104a) Schriever, Phys. Rev. **20**, 96, 1922. — 104b) Derselbe, ebenda **23**, 255, 1924. — 105) Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 16, 1922. — 105a) Res. Staff. Gen. El. Coy. Ltd. London, Phil. Mag. **48**, 229, 1924. — 106) Burger, Physica **1**, 214, 1921. — 107) Corbino, Phys. Zeitschr. **11**, 413, 1910; **13**, 375, 1912. — 108) Smith u. Bigler, Phys. Rev. **19**, 268, 1922. — 109) Gaehr, ebenda **20**, 375, 1922. — 110) Worthing, Bull. Nela Res. Lab. **1**, 349, 1922. — 111) Lange, Zeitschr. f. phys. Chem. **110**, 343, 1924. — 111a) Koref u. Wolff, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 347, 1922. — 111b) van Liempt, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **129**, 263, 1923. — 112) Beckmann, Phys. Zeitschr. **18**, 507, 1917. — 113) Worthing, Bull. Nela Res. Lab. **1**, 338, 1922. — 114) Coolidge, Trans. Inst. El. Eng. **31**, 870, 1912. — 115) Pirani

u. Alterthum, Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 5, 1923. — 116) Henning u. Heuse, Zeitschr. f. Phys. **16**, 63, 1923. — 117) Worthing, ebenda **22**, 9, 1924. — 118) v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 121, 1910. — 119) Forsythe, Astrophys. Journ. **3**, 353, 1911. — 120) Pirani u. Meyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 426, 1912. — 121) Mendenhall, Phys. Rev. **10**, 392, 1917. — 122) Forsythe, l. c. 119; Thesis Univ. Wisconsin. — 123) Langmuir, Phys. Rev. **6**, 138, 1915. — 124) Worthing, ebenda **10**, 392, 1917. — 125) Luckey, ebenda **9**, 129, 1917. — 126) Derselbe, The Electrician **77**, 947, 1916; Journ. Frankl. Inst. **182**, 407, 1916. — 127) Langmuir, Phys. Zeitschr. **14**, 1273, 1913. — 128) Simon, Zeitschr. f. phys. Chem. **110**, 572, 1924. — 129) Winternitz, Phys. Zeitschr. **15**, 397, 1918. — 130) van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **114**, 1051, 1920; **114**, 280, 1920. — 131) Fonda, Phys. Rev. **21**, 343, 1923. — 132) Tiede u. Birnbräuer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **87**, 129, 1914. — 133) Ruff, Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1889, 1912. — 134) Fink, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **17**, 229, 1910. — 135) Coolidge, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **29**, 961, 1910. — 136) Weber, Ann. d. Phys. **54**, 165, 1917. — 137) v. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 301, 1910; Phys. Zeitschr. **13**, 753, 1912. — 138) Corbino, Phys. Zeitschr. **13**, 375, 1912. — 139) Somerville, Phys. Rev. **30**, 368 u. 532, 1910; **31**, 261, 1911. — 140) Holborn, Ann. d. Phys. **59**, 145, 1919. — 141) Geiss u. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **133**, 107, 1924. — 142) Beckmann, Phys. Zeitschr. **18**, 507, 1917. — 143) Bridgman, Proc. Nat. Acad. Sc. Wash. **6**, 508, 1920. — 144) Fink, Journ. Phys. Chem. **21**, 32, 1917. — 145) Péchem, C. r. **167**, 487, 1918. — 146) Coblentz, Bull. Bur. Stand. **6**, 109, 1909. — 147) Northrup, Met. and Chem. Eng., Januar 1913. — 148) Fink, Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 2462, 1912. — 149) Benedicks, Rev. de Met. **15**, 329, 1918. — 150) Worthing, Abstr. **36**, 170, 1924. — 151) Richardson, Phys. Zeitschr. **14**, 793, 1913. — 152) Langmuir, ebenda **15**, 348 u. 516, 1914. — 153) Hüttemann, Ann. d. Phys. **52**, 816, 1917. — 154) Smith, Phil. Mag. **29**, 807, 1915. — 155) Jones, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **102**, 734, 1923. — 156) Dushman, Phys. Rev. **21**, 623, 1923. — 156a) Derselbe u. Ewald, ebenda **26**, 154, 1923. — 156b) Congdon, Phil. Mag. **45**, 458, 1923. — 157) Hagenow, Phys. Rev. **13**, 415, 1919. — 158) Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027, 1910. — 159) Owen, ebenda **37**, 657, 1912. — 160) v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 105, 1910. — 161) v. Pirani, Phys. Zeitschr. **13**, 753, 1912. — 162) Derselbe u. Meyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 681, 1912. — 163) Littleton, Phys. Rev. **35**, 308, 1912. — 164) Coblentz, J. Frankl. Inst. **170**, 169, 1910. — 165) Derselbe u. Emerson, Bull. Bur. of Stand. **14**, 307, 1917. — 166) Coblentz, ebenda **7**, 197, 1913. — 167) Henning, Ergebnisse d. exakten Naturwissensch. **1**, 167, 1922. — 168) Langmuir, Phys. Rev. **6**, 138, 1915. — 169) Henning u. Heuse, Zeitschr. f. Phys. **16**, 63, 1923. — 170) Worthing, ebenda **22**, 9, 1924. — 171) Shackelford, Phys. Rev. **8**, 470, 1916. — 172) Hulburt, Astrophys. Journ. **45**, 149, 1917. — 173) Weniger u. Pfund, Phys. Rev. **14**, 427, 1919. — 174) Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **43**, 61, 1923. — 175) Langmuir, Phys. Zeitschr. **14**, 273, 1913. — 176) Worthing,

Phys. Rev. **7**, 497, 1916. — 177) Paterson u. Dudding, Coll. Res. Nat. Phys. Lab. **12**, 53, 1915. — 178) Hyde, Cady u. Forsythe, Bull. Nela Res. Lab. **1**, 315, 1922. — 179) Hyde, ebenda **1**, 326, 1922. — 180) Lax u. Pirani, Zeitschr. f. Phys. **22**, 275, 1924. — 181) Pirani u. Meyer, Elektrot. Zeitschr. **23**, 27, 1912. — 182) Langmuir, Gen. El. Rev. **19**, 208, 1916. — 183) Dows u. Brown, Trans. Ill. Eng. Soc. **16**, 285, 1921. — 184) Hyde, Abstr. Bull. Nela Res. Lab. **1**, 3, 1922. — 185) Worthing, ebenda **1**, 306, 1922. — 186) Forsythe, Phys. Rev. **19**, 436, 1922; Gen. El. Rev. **26**, 830, 1923. — 187) Worthing u. Forsythe, Phys. Rev. **18**, 144, 1921. — 188) Kiers u. Meggers, Scient. Pap. Bur. of Stand. **16**, 51, 1921. — 189) Belke, Zeitschr. f. wiss. Photophysik u. Photochemie **17**, 132, 1918. — 189a) Luckiesh, Bull. Nela Res. Lab. **1**, 492, 1922. — 189b) Derselbe, Holladay u. Taylor, Journ. Frankl. Inst. **196**, 495, 1923. — 190) Siegbahn, Phys. Zeitschr. **20**, 533, 1919. — 191) Hoyt, Journ. Amer. Chem. Soc. **6**, 639, 1920. — 191a) Bazzoni u. Chu, Journ. Frankl. Inst. **197**, 183, 1924. — 192) Dushman u. Langmuir, Phys. Rev. **20**, 113, 1922. — 192a) Sieverts u. Bergner, Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 2394, 1911. — 193) Hamburger, Chem. Weekbl. **13**, 2, 1916. — 194) Goetz, Phys. Zeitschr. **23**, 136, 1922. — 195) Chaudron, C. r. **170**, 1056, 1920. — 196) Wöhler u. Prager, Zeitschr. f. Elektr. **23**, 199, 1917; Wöhler u. Balz, ebenda **27**, 406, 1921; Wöhler u. Günther, ebenda **29**, 276, 1923. — 197) Le Blanc u. Weyl, Ber. d. D. Chem. Ges. **45**, 2300, 1912. — 198) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 1915., S. 1139. — 199) Campbell, Phil. Mag. **41**, 685, 1921. — 200) Campell u. Hyde, Phil. Mag. **40**, 585, 1920. — 201) Andrews u. Dushman, Journ. Frankl. Inst. **192**, 545, 1921. — 202) Mackay, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1708, 1914. — 202a) Muthmann u. Fraunberger, Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss. **201**, 1904. — 203) Le Blanc u. Byers, Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 19, 1909. — 204) Katalinic, Zeitschr. f. Phys. **14**, 14, 1922. — 204a) Mann u. Halvorsen, Trans. Amer. El. Soc. **45**, 13, 1924. — 205) Wendt u. Irion, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1887, 1922. — 206) Smith, Proc. Nat. Acad. Wash. **10**, 4, 1924. — 207) Langmuir u. Orange, Proc. Amer. Inst. El. Eng. **32**, 1915, 1913. — 208) D. R.-P. 290932. — 209) D. R.-P. 381368. — 210) Skaupy, Licht und Lampe **26**, 580, 1923. — 211) A. P. 902354. — 212) E. P. 28888, 1910. — 213) Electr. Rev. **86**, 9, 1920. — 214) The Electr. **87**, 2276, S. 828. — 215) D. R.-P. 287967, 295310, 313085 u. 315416. — 216) D. R.-P. 334424. — 217) Coolidge, Eng. **110**, 109, 1920. — 218) D. R.-P. 325941. — 219) D. R.-P. 367708. — 220) D. R.-P. 390810. — 221) D. R.-P. 325002. — 222) D. R.-P. 303274. — 222a) Dony-Hénault, Bull. soc. chim. Belg. **27**, 97, 1913. — 223) v. Wartenberg, Zeitschr. f. Elektr. **15**, 866, 1910. — 224) Fichter u. Oesterheld, Verh. d. naturforsch. Ges. Basel **24**, 121, 1913. — 225) Compton, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 1910, 1922. — 226) Winne u. Dantsizen, Journ. Ind. and Eng. Chem. **3**, 770, 1911. — 227) E. P. 211825. — 228) D. R.-P. 248082. — 229) D. R.-P. 360239. — 230) Northrup, Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1919, S. 1443. — 231) E. P. 1161, 1912. — 232) D. R.-P. 259996. — 233) D. R.-P. 254934. — 234) Guertler, Zeitschr. f. techn. Phys. **1**, 176, 1920. — 235) Schirrmeister, Metall u. Erz **11**, 522, 1915. —

236) D. R.-P. 251262. — 237) D. R.-P. 299052. — 238) Polster, Techn. Rundsch. 38, 278, 1915. — 239) A. P. 959048. — 240) Mennicke, l. c., S. 255. — 241) Sargent, Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 783, 1901. — 242) Mennicke, l. c., S. 249. — 243) Irmann, Metall u. Erz 12, 358, 1915. — 244) Vogel, Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. 116, 231, 1921. — 245) Becker u. Ebert, Zeitschr. f. Phys. 16, 165, 1923. — 246) Kreitz, Metall u. Erz 19, 137, 1922. — 247) Stavenhagen u. Schuchard, Ber. d. D. Chem. Ges. 35, 909, 1902. — 248) Geiss u. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 128, 355, 1923. — 249) Fahrenwald, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1916, S. 145. — 250) A. P. 1377982. — 251) van Arkel, Physica 4, 33, 1924. — 252) D. R.-P. 240989. — 253) v. Wartenberg, Broy u. Reinicke, Zeitschr. f. Elektrochem. 29, 214, 1923. — 254) A. P. 1422019. — 255) Honda u. Matsushita, Honda u. Murakami, Sc. rep. Tok. imp. Univ. 6, 53, 1917; 6, 235, 1918; 8, 89, 1919. — 256) D. R.-P. 366865. — 257) von Zeerleder, Metall u. Erz. 14, 325, 1917. — 258) D. R.-P. 304551. — 259) Irmann, Metall u. Erz. 14, 21, 1917. — 260) Rumschöttel, ebenda 12, 45, 1915. — 261) Escard, Ind. chim. 6, 323, 1919. — 262) Parr, Chem.-Ztg. 36, 1214, 1912. — 263) A. P. 1057473 u. 1057828. — 264) Maerkle, Maschinenbau 1923, Heft vom 28. Februar 1923. — 265) Schulz, Zeitschr. f. Metallkunde 16, 337 u. 383, 1922. — 266) E. P. 155739. — 267) Baraduc-Muller, Rev. Metall. 8, 673, 1911. — 268) D. R.-P. 247149. — 269) D. R.-P. 248698. — 270) N. N., Zentralbl. d. Hütten- u. Walzwerke 23, 1043, 1919. — 271) Schneider, Stahl u. Eisen 40, 501, 1920. — 272) Mennicke, l. c., S. 314. — 273) Hänig, Elektr. Zeitschr. 20, 189, 1913. — 274) D. R.-P. 300765. — 275) A. P. 1373908. — 276) Can. P. 232935. — 277) D. R.-P. 141415. — 278) Taylor, Über Dreh-, Arbeits- und Werkzeugstähle 1908. Verlag J. Springer. — 279) Mennicke, l. c., S. 321. — 280) Portevin, Eng. 112, 372, 1921. — 280a) Daeves, Stahl u. Eisen 41, 1262, 1921. — 281) Ishiwara, Sc. rep. Tok. imp. Univ. 6, 285, 1918. — 282) Saitô, ebenda 9, 319, 1920. — 283) Moir, Phil. Mag. 29, 738, 1914. — 284) Honda u. Murakami, Sc. rep. Tok. imp. Univ. 9, 143, 1920. — 285) Brush, Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1919, S. 2389. — 286) D. R.-P. 286184, 289066, 292583, 295656 u. 295726. — 287) E. P. 175638. — 288) E. P. 154937. — 288a) E. P. 213524. — 288b) Pirani u. Schröter, Zeitschr. f. Met. 16, 132, 1924. — 289) Mennicke, l. c., S. 87. — 290) Hertwig, Ker. Rundschau 105, 1910. — 291) Derselbe, Sprechsaal 52, 199, 1919. — 292) Scheurer, Chem.-Ztg. 25, 273, 1902. — 293) Mennicke, l. c., S. 58. — 294) E. P. 717, 1909. — 295) D. R.-P. 150465, 151641, 162043, 226975, Russ. P. 12415. — 296) Mennicke, l. c., S. 59. — 297) Hautefeuille, C. r. 85, 952. — 298) E. P. 3500, 1895. — 299) Hautefeuille, C. r. 84, 1301. — 300) Derselbe u. Perrey, ebenda 110, 334. — 301) Eisenmann, Dingl. polyt. Journ. 263, 540. — 302) Korczynski, Bull. Soc. chim. Fr. 29, 283, 1921. — 303) Willgerodt, Journ. f. prakt. Chem. 35, 392, 1921. — 304) Margosches u. Lang, Chem.-Ztg. 39, 673, 1915. — 305) Folin u. Wu, Journ. Biol. Chem. 38, 81, 1919; 41, 367, 1920. — 305a) Hough, Journ. Soc. Chem. Ind. 33, 847, 1914. — 306) Cario u. Franck, Zeitschr. f. Phys. 11, 161, 1922. — 307) Toros-

sian, Amer. Journ. Sc. **38**, 537, 1912. — 308) Heath, Eng. Min. Journ. **106**, 27, 1918. — 309) van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **122**, 236, 1922. — 310) Kafka, Zeitsch. f. analyt. Chem. **54**, 482, 1912. — 311) Pozzi-Escot, Bull. Soc. chim. de Fr. **13**, 402, 1913. — 312) Derselbe, ebenda **13**, 1042, 1913. — 313) Vivario u. Wagenaar, Pharm. Weekblad. **54**, 157, 1917. — 314) Monnier, Arch. sc. phys. et nat. **42**, 210, 1916. — 315) Pollard, Chem. News **118**, 162, 1919. — 316) Foote u. Ransom, Eng. Min. Journ. **105**, 836, 1918. — 317) Hutchin, Analyst. **36**, 398, 1911. — 318) Jannasch u. Leiste, Journ. f. prakt. Chem. **97**, 141, 1918. — 319) Dittler u. von Graffenried, Chem.-Ztg. **40**, 681, 1916. — 320) Löwy, Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, 379, 1919. — 321) Marinot, Ann. Chim. anal. appl. **1**, 87, 1919. — 322) Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, Stahl u. Eisen **40**, 857, 1920. — 323) Beliaeff, Chem. Analyst. **22**, 1922. — 324) Fiorentino, Giorn. di Chim. ind. ed appl. **3**, 56, 1921. — 325) Gutbier u. Weise, Zeitschr. f. analyt. Chem. **53**, 426, 1914. — 326) Erlich, Ann. Chim. anal. appl. **2**, 102, 1920. — 327) Schröder, Zeitschr. f. analyt. Chem. **62**, 302, 1923. — 328) Lavers, Chem. News **109**, 97, 1914. — 329) Schoeller u. Powell, Eng. Min. Journ. **106**, 794, 1918. — 330) Travers, C. r. **165**, 362; **166**, 416, 1915. — 331) Marbaker, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 86, 1915. — 332) Merrill, ebenda **43**, 1383, 1922. — 333) Dieckmann u. Hilpert, Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 2444, 1914. — 334) Sweeny, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2377, 1916. — 335) Lubatti, Journ. Chem. Soc. Lond. **123**, 1409, 1923. — 336) Mac Cay u. Furman, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 640, 1916. — 337) Fenner, Chem.-Ztg. **42**, 403, 1918. — 338) Arnold, Zeitschr. f. anorg. Chem. **88**, 79 u. 333, 1914. — 339) Koppel, Abschn. „Wolfram" in Abegg-Auerbach, Handb. d. anorg. Chem. **4**, 1, 2, 752, 1921. — 340) Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 576, 1909. — 341) Chaudron, C. r. **170**, 1056, 1920. — 342) Collenberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **136**, 245, 1924. — 343) Hill, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2383, 1917. — 344) Roscoe, Ann. d. Chem. **162**, 349, 1872. — 345) Rosenheim u. Dehn, Ber. d. D. Chem. Ges. **48**, 1167, 1915. — 346) Dehn, Diss. Universität Berlin, 1917. — 347) Bernhardi-Grisson, Diss. Universität Berlin, 1910. — 348) Olsson, Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 566, 1913; Zeitschr. f. anorg. Chem. **88**, 49, 1914. — 349) Collenberg u. Guthe, Zeitschr. f. anorg. Chem. **134**, 317, 1924. — 350) Collenberg u. Backer, Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 230, 1924. — 351) Collenberg u. Sandved, Zeitschr. f. anorg. Chem. **130**, 1, 1923. — 352) Davis, Journ. Amer. Chem. Soc. **89**, 1575, 1906. — 353) Olsson, Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 917, 1914. — 354) Collenberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **121**, 298, 1922. — 355) Sabatier u. Senderens, Ann. chim. phys. **7**, 348, 1896. — 356) Smith u. Shinn, Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 381, 1893. — 357) van Liempt, ebenda **126**, 183, 1923. — 358) Kalischer, Diss. Universität Berlin, 1902. — 359) Fischer u. Michiels, Zeitschr. f. anorg. Chem. **81**, 102, 1913. — 360) Olsson-Collenberg, ebenda **102**, 247, 1918. — 361) Reinders u. Vervloet, Rec. trav. Chim. Pays-Bas **42**, 625, 1923. — 362) Ruff u. Eisner, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 742, 1905; Ruff, Eisner u. Heller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**, 256, 1905. — 363) Marignac, C. r. **55**, 888, 1862; Ann. chim. phys.

69, 5, 1863; Oeuvr. compl. **2**, 67 u. 73. — 364) Michael u. Murphy, Amer. Chem. Journ. **44**, 365, 1910. — 365) Russel, Phys. Zeitschr. **13**, 59, 1912. — 366) Wedekind u. Horst, Ber. d. D. Chem. Ges. **48**, 105, 1915. — 367) van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **119**, 310, 1921. — 368) Lottermoser, Kolloid-Zeitschr. **15**, 145, 1914. — 369) Hüttig u. Kurre, Zeitschr. f. anorg. Chem. **122**, 44, 1922. — 370) Burger, ebenda **121**, 240, 1922. — 371) Hüttig u. Kurre, ebenda **126**, 167, 1923. — 372) van Liempt, ebenda **127**, 215, 1923. — 373) Biltz u. Vegesack, Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 376, 1910. — 374) Wegelin, Kolloid-Zeitschr. **14**, 65, 1914. — 375) Diesselhorst u. Freundlich, Phys. Zeitschr. **17**, 117, 1916. — 376) Krüger, Kolloid-Zeitschr. **30**, 16, 1922. — 377) Derselbe, ebenda **30**, 18, 1922. — 378) Délépine u. Hallopeau, C. r. **129**, 609, 1899. — 379) Rosenheim, Zeitschr. f. anorg. Chem. **96**, 139, 1916. — 380) Pincussohn, Diss. Berlin, 1897. — 381) von Knorre, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 783, 1905. — 382) Tschilikin, ebenda **42**, 1302, 1909. — 383) Ekeley, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 664, 1909. — 384) Copeaux, Zeitschr. f. anorg. Chem. **70**, 297, 1911; **74**, 351, 1912. — 385) Copeaux, Ann. chim. phys. **17**, 207, 1909. — 386) Abegg-Auerbach, Handb. d. anorg. Chem. **4**, 1, 2, S. 977. — 387) Wöhler u. Wright, Ann. d. Chem. **79**, 244, 1851. — 388) Wedekind, Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 1198, 1913. — 389) Hönigschmid, Wiener Monatshefte **28**,1017, 1917. — 390) Frilley, Rev. Metall. 8, 502, 1911. — 391) D. R.-P. 295547. — 392) Hilpert u. Ornstein, Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 1669, 1923. — 393) Ruff u. Wunsch, Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**, 292, 1914. — 394) Abegg-Auerbach, Handb. d. anorg. Chem. **4**, 1, 2, S. 845.

Bisher erschienene Hefte der „Sammlung Vieweg“

Heft 16. Dr. Siegfried Valentiner-Clausthal: *Anwendung der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. In elementarer Darstellung.* 2. erweiterte Auflage. Mit 5 Abbildungen. M. 4,50.

Heft 17. Dr. Hans Witte-Wolfenbüttel: *Raum und Zeit im Lichte der neueren Physik.* Eine allgemeinverständliche Entwicklung des raumzeitlichen Relativitätsgedankens bis zum Relativitätsprinzip der Trägheitssysteme. 3. Aufl. Mit 18 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 18. Dr. Erich Hupka-Tsingtau: *Die Interferenz der Röntgenstrahlen.*

Heft 19. Prof. Dr. Robert Kremann-Graz: *Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen.* Mit 20 Abbildungen. M. 2,50.

Heft 20. Dr. Erik Liebreich-Berlin: *Rost und Rostschutz.* Mit 22 Abbild. M. 3,25.

Heft 21. Prof. Dr. Bruno Glatzel-Berlin: *Elektrische Methoden der Momentphotographie.* Mit dem Bild des Verfassers und 51 Abbildungen. M. 4,—.

Heft 22. Prof. Dr. med. et phil. Carl Oppenheimer: *Stoffwechselfermente.* M. 2,50.

Heft 23. Dr. Alfred Wegener-Hamburg: *Die Entstehung der Kontinente und Ozeane.* 3. gänzlich umgearbeitete Auflage, erschien als Bd. 66 unserer Sammlung „Die Wissenschaft“.

Heft 24. Dr. W. Fahrion-Feuerbach-Stuttgart: *Die Härtung der Fette.* 2. vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 5 Abbild. M. 6,—.

Heft 25. Prof. Dr. A. Wassmuth-Graz: *Grundlagen und Anwendungen der statistischen Mechanik.* 2. Auflage. Mit 4 Abbildungen. M. 4,—.

Heft 26. Dr. A. Lipschütz-Bern: *Zur allgemeinen Physiologie des Hungers.* Mit 39 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 27. Prof. Dr. C. Doelter-Wien: *Die Farben der Mineralien, insbesondere der Edelsteine.* Mit 2 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 28. Dr. W. Fahrion-Feuerbach-Stuttgart: *Neuere Gerbemethoden und Gerbetheorien.* M. 4,50.

Heft 29. Dr. Erik Hägglund-Bergvik (Schweden): *Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol.* 2. Auflage. Mit 6 Abbild und einer Tafel. M. 3,50.

Heft 30. Dr. techn. M. Vidmar-Laibach: *Moderne Transformatorenfragen.* Mit 10 Abbildungen.

Heft 31. Dr. Heinr. Faßbender-Berlin: *Die technischen Grundlagen der Elektromedizin.* Mit 77 Abbildungen. M. 4,—.

Heft 32/33. Prof. Rudolf Richter-Karlsruhe: *Elektrische Maschinen mit Wicklungen aus Aluminium, Zink und Eisen.* Mit 51 Abbildungen. M. 6,—.

Heft 34. Obering. Carl Beckmann-Berlin-Lankwitz: *Haus- und Geschäfts-Telephonanlagen.* Mit 78 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 35. Dr. Aloys Müller-Bonn: *Theorie der Gezeitenkräfte.* Mit 17 Abb. M. 3,—.

Heft 36. Prof. Dr. W. Kummer-Zürich: *Die Wahl der Stromart für größere elektrische Bahnen.* Mit 7 Abbildungen. M. 2,50

Heft 37. Dr. Reinhold Rieke-Charlottenburg: *Die Arbeitsmethoden der Silikatchemie.* 2. Auflage. Mit 4 Abbildungen. M. 3,50.

Heft 38. Prof. Dr. A. Einstein: *Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. (Gemeinverständlich.)* 14. Auflage. (61.–65. Tausend.) Mit 4 Fig. M. 3,—.

Heft 39/40. Dr. Richard Grammel-Danzig: *Die hydrodynamischen Grundlagen des Fluges.* Mit 83 Abbildungen. M. 5,—.

Heft 41/42. Ingenieur Georg Duffing-Berlin: *Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz u. ihre technische Bedeutung.* Mit 23 Abb. M. 4,75.

Heft 43. Dr. Robert Schwarz-Freiburg i. Br.: *Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe.* 2. vermehrte Auflage. Mit 10 Abbild. M. 2,—.

Heft 44. Dr. Iwan Döry: *Einphasenbahnmotoren.* Mit 75 Abbildungen. M. 3,—.

Heft 45. Prof. Dr. K. Fajans, *Radioaktivität und die neueste Entwickelung der Lehre von den chemischen Elementen.* 4. Auflage. Mit 11 Abb. u. 14 Tab. M. 5,—.

Heft 46. Dr. Bruno Alexander-Katz, *Quarzglas und Quarzgut.* Mit 43 Abb. M. 2,50.

Wenden